

様式 6

論文目録

報告番号	甲 工 乙 工 第 1 号 工 修	氏 名	奥野雄太郎
学位論文題目	A T R 信号の瞬時的観測装置の開発 と金属膜の光学定数		
論文の目次			
第 1 章 序章			
第 2 章 表面ポラリトンと全反射減衰 (A T R) 法			
第 3 章 二つの A T R 装置			
第 4 章 フッ化物膜上の銀膜の光学定数とその経時変化			
第 5 章 A l 膜の光学定数に与える残留ガスの影響			
第 6 章 低温基板上に蒸着した金属膜の光学定数			
第 7 章 多重極表面ポラリトン (M S P) の励起及び観測用装置の開発			
第 8 章 まとめ			
参考論文			
主論文			
Optical constants of silver films on fluoride films and their aging histories, Y. Okuno, M. Fukui and Y. Shintani, Surface Science, vol. 271 (1992) 201.			
The effects of residual gases on optical constants of Al films, Y. Okuno, M. Kuwahara, M. Fukui and Y. Shintani, Surface Science, vol. 290 (1993) 421.			
副論文			
Attenuated total reflection spectra of the aluminum and silver bilayer, R. Lung, Y. Okuno and M. Fukui, Journal of the Physical Society of Japan (投稿中)			
金属薄膜の表面凹凸と物性計測, 福井萬壽夫、奥野雄太郎, 応用物理、第 61 巻、第 12 号、(1992) 1231.			

備考

- 論文題目は、用語が英語以外の外国語のときは日本語訳をつけて、外国語、日本語の順に列記すること。
- 参考論文は、論文題目、著者名、公刊の方法及び時期を順に明記すること。
- 参考論文は、博士論文の場合に記載すること。

様式 7

論文内容要旨

報告番号	甲 工 乙 工 第 1 号 工 修	氏 名	奥野雄太郎
学位論文題目	A T R 信号の瞬時的観測装置の開発 と金属膜の光学定数		
内容要旨			
金属薄膜は、電子・光学デバイス分野で L S I 等の電極・配線材料、M O S デバイス、光導波路等に広く用いられている。デバイスの集積化・薄膜化に伴い金属薄膜の表面や界面で起こる現象が非常に重要となる。これらの情報を得ることが今後のデバイス開発には必要不可欠であり、様々な研究グループにより、金属薄膜の物性に関する理論的・実験的研究が為されている。			
金属薄膜の表面・界面の物性を手軽に探る手段の一つとして、光と表面素励起が結合したモードである表面ポラリトン (S P) の励起を伴う全反射減衰 (A T R) 法がある。S P は金属の表面・界面の状態に非常に敏感であるため、A T R 法を用いて得られる信号 (A T R 信号) を解析して求まる金属薄膜の光学定数 (膜厚、誘電率) は金属膜の構造や物性に関する多くの情報を含んでいる。本研究は、A T R 法を用いて金属薄膜の光学定数を測定し、金属薄膜に関する様々な物性の解明を行うことを目的としている。			
金属薄膜の成長過程や経時変化などの動的過程の物性を探るためには、A T R 信号を瞬時に、真空中で、その場で観測する必要がある。本研究室では、この動的過程での A T R 信号を瞬時に観測できる装置 (I - A T R 装置) を開発し、これまでに重要な結果を得ている。この装置には、			
1) 超高真空下での測定が行えない。			
2) 物質の温度依存性を測定できない。			
3) 蒸着物質は 1 種類に限られる。			
という欠点があった。そこで本研究では、これらの欠点を克服する新しい A T R 信号の瞬時的観測装置の開発を行い、これに成功した。この装置の最高真空到達度は 1.2×10^{-6} Pa であり基板温度は 80 K から 1000 K まで変えることが可能である。さらに、蒸着源を 3 基備えており真空を破らずに最高 3 種類の物質を蒸着できる。			

従来の I - A T R 装置と新しく開発した超高真空の I - A T R 装置を用いて金属薄膜の光学定数に与える表面凹凸、残留ガス、基板温度の影響を測定し、

1) フッ化物蒸着膜が持つ大きな表面凹凸上に銀膜を成長させた場合、膜が不連続膜から連続膜へと移行する膜厚(臨界膜厚)が表面凹凸の凹凸振幅に比例して厚くなる。これは、表面凹凸の谷を埋めるまで膜が連続にならないためと考えられる。

2) A l 薄膜に与える残留ガスの影響を調べた結果、A l 膜は、 10^{-4} Pa 以上の真空圧力では蒸着中に既に酸化され、 10^{-5} から 10^{-6} Pa では蒸着後徐々に表面の酸化が起こる。酸化の影響を受けないためには 10^{-7} Pa 以下の超高真空が必要である。

3) 低温基板上に金属を蒸着した場合、基板上での蒸着原子の表面運動が妨げるため、多くの欠陥を含む膜が形成され、又、臨界膜厚も厚くなる。これらの欠陥はアニーリングにより消滅する。

ということが明らかとなった。

金属の表面の電子状態は、単純に平坦なものではなく、その電子密度はバルク値から徐々にゼロとなっている。この電子のしみ出し部分はセルページと呼ばれている。このセルページ部分に励起される多重局表面ポラリトン(MSP)の存在が知られているものの未だにこれを直接観測した例はない。そこで、本研究では、このMSPの励起・観測装置の開発を行った。

論文審査の結果の要旨				
報告番号	甲 工 第 1 号 工 修	氏 名	奥 野 雄太郎	
審査委員	主 査	福 井	萬壽夫	
	副 査	西 岡	一 水	
	副 査	金 城	辰 夫	
学位論文題目 A T R 信号の瞬時的観測装置の開発と金属膜の光学定数				
審査結果の要旨				
<p>本研究の第一目的は（第1，2章）、超高真空中で温度を変えて全反射減衰（A T R）信号を瞬時的に観測する装置（U I - A T R）の開発である。A T R 信号は材料の種々の物性情報を含み、その点に着目した装置開発である。本装置は、$\sim 10^{-8}$ P a の真空度で80 K\sim1000 Kの温度範囲において、角度スキャンA T R信号をμ s のオーダーで観測できるものである（第3，7章）。装置には、温度変化のためのシュラウド形状、光路系など随所にアイデアが入っている。この装置開発により、A T R法の物性研究の分野を飛躍的に拡大した点は特筆すべきである。</p> <p>第二の目的は（第1，2章）、種々の金属膜の物性をU I - A T R法を使って明らかにすることである。まず第1に、フッ化物上に銀膜を蒸着し、その銀膜物性を解明している（第4章）。銀膜をフッ化物上に蒸着すると、銀膜表面の凹凸が増大されることが知られている。この表面凹凸は種々の使い方で利用され、この凹凸を増減することは工学的に重要であるが、フッ化物上の金属膜物性の情報は不明であった。本論文では、C a F₂，L i F，M g F₂ の3種のフッ化物に対する実験と解析を行っている。その結果、（i）C a F₂ 膜上の銀膜の場合、膜が不連続膜から連続膜へと移行する目安となる膜厚（d_c）と凹凸振幅との関係、（ii）欠陥消滅の活性化エネルギー、など重要な結果が示されている。</p> <p>第2に、A l 薄膜に与える真空チャンバー内の残留ガスの影響を調べている（第5章）。（i）10^{-4} P a 以上では、蒸着中にすでに酸化される、（ii）10^{-5} P a$\sim$$10^{-6}$ P a では、蒸着後に表面が徐々に酸化される、（iii）10^{-7} P a 以下では、ほとんど酸化はされない、という結果を得ている。</p> <p>第3に、低温基板上に種々の金属を蒸着した場合の膜物性を明らかにした（第6章）。すなわち、このような条件下では、膜は多くの欠陥を含み、d_cが大きくなる、という結論を得ている。これらの欠陥は、アニーリングによって消滅することを見事に実験的に明らかにした。</p> <p>このように、U I - A T Rの開発成功、金属膜に関する各種の重要な情報獲得と解析に成功しており（第8章）、本論文は博士（工学）の学位授与に値するものと判定する。</p>				

ATR信号の瞬時的観測装置の開発
と金属膜の光学定数

1994年3月

奥 野 雄 太 郎

②

ATR信号の瞬時的観測装置の開発
と金属膜の光学定数

1994年3月

奥 野 雄 太 郎

目次

1. 序章	1
2. 表面ポラリトンと全反射減衰 (ATR) 法	3
2-1. 表面ポラリトン (SP)	3
2-2. 全反射減衰法と光学定数の測定	6
3. 二つのATR装置	10
3-1. I-ATR装置	10
3-2. 超高真空のI-ATR装置	12
4. フッ化物膜上の銀膜の光学定数とその経時変化	18
4-1. 金属薄膜の成長過程での光学定数の変化及び蒸着後の経時変化	18
4-2. フッ化物膜上の銀膜の光学定数とその経時変化	24
1. はじめに	24
2. 実験及び解析	24
3. フッ化物膜上に蒸着したAg膜の光学定数	25
4. フッ化物膜上に蒸着したAg膜の光学定数の経時変化	29
5. まとめ	29
5. Al膜の光学定数に与える残留ガスの影響	33
5-1. はじめに	33
5-2. Al膜の光学定数	33
5-3. Al膜の光学定数の真空圧力依存性	36
5-4. Al膜の光学定数の経時変化	40
5-5. まとめ	49
6. 低温基板上に蒸着した金属膜の光学定数	50
6-1. はじめに	50
6-2. 低温基板上に蒸着した金属膜の誘電率	50
6-3. アニール過程での光学定数の変化	55
6-4. 欠陥消滅に対する活性化エネルギー	62
6-5. まとめ	68
7. 多重極表面ポラリトン (MSP) の励起及び観測用装置の開発	69
7-1. はじめに	69
7-2. 実験装置	70
7-3. MSP観測のための光学系	71
7-4. まとめ	72
8. まとめ	74

付録	75
謝辞	77
研究業績	78

1 章 序章

電子・光学産業は、21世紀に向けて、飛躍的な成長を続けている。その中で、金属薄膜は、LSI等の電極・配線材料として用いられている他に、ショットキーダイオード、MOSデバイス、光導波路等、電子・光学デバイス分野で広く利用されている[1-5]。近年のデバイスの集積化・薄膜化が進むにつれて、金属表面及び金属-半導体、金属-金属の界面で起こる現象が注目されている[6]。また、これらの情報を得ることは、金属薄膜を利用する上で必要不可欠である。金属薄膜の構造や物性の解明を目的とした実験及び理論研究が世界各地で盛んに行われている。

金属薄膜に関する構造や物性に関する情報を与えるものとしては弾性定数、光学定数、導電率など様々なものがある。金属薄膜の表面・界面の物性を探る手段としては、非接触・非破壊で測定が行える点や金属薄膜の光学デバイス分野での利用を考え、光を用いた方法が優れている。光を用いた測定法としては、透過及び反射率測定、偏光解析法、全反射減衰(ATR)法などがある。その中でも、簡単かつ正確に表面・界面の物性情報を得ることの可能な、光と表面素励起が結合したモードである表面ポラリトン(SP)励起[7]を伴う全反射減衰(ATR)法が適している[8,9]。ATR法により、金属膜の光学定数(膜厚 d 、誘電率 ϵ_m)が正確に求まることはよく知られている。ATR信号は、表面・界面の状態に非常に敏感である。それ故、ATR信号を解析して得られた d と ϵ_m は、金属薄膜の物性に関する情報を多く含んでいる。

金属薄膜の成長過程や、経時変化といった動的過程での物性を探るためには、このATR信号を瞬時に、真空中で、その場で観測する必要がある。又、金属薄膜の性質は、基板の状態や、膜作製時の蒸着速度、基板温度、真空度に大きく依存する。

本研究の目的は、ATR信号を瞬時に観測できる装置(I-ATR装置)を開発し、これを用いて、金属薄膜の光学定数の測定し、金属膜の様々な物性情報を得ることである。2章に表面ポラリトンと全反射減衰法、3章にI-ATR装置、4、5、6章にI-ATR装置を用いての実験結果とその考察について述べる。

薄膜の表面の電子状態は、単純に平坦な平面でなく、電子密度はバルクの値から零へと変化している。この領域をセルページと呼んでいる。セルページの電子状態を知ることが今後の薄膜技術には必要である。このしみ出しの部分に励起される多重極表面ポラリトン(MSP)は、理論的に存在することが知られており[10]、我々の研究室でも、以前その分散関係を計算した[11]。このMSPを励起し観測することにより極めて薄い表面近傍の物性を探ることができる。しかしながら、このMSPの観測は、K.D. Tsuei達[12]により電子エネルギー損失分光法を用いて間接的に行われたのみであり、光を用いての観測例は未だに無い。

本研究では、最後に、このMSPの励起・観測を行うための実験装置について述べる。

参考文献

- [1] M. J. Cazeca, C. C. Chang, and A. S. Karakasian, J. Appl. Phys. 66(1989)386.
- [2] C. Daboo, M. J. Baird, and H. P. Hughes, Thin Solid Films 189(1991)27.
- [3] P. Dawson, K. B. Alexander, J. Thompson, J. W. Hass III and T. L. Ferrell, Phys. Rev. B44(1991)6372.
- [4] M. P. C. M. Krijin and B. J. Geurts, Phys. Rev. B44(1991)10712.
- [5] C. C. Chang, T. A. Callcott and E. T. Arakawa, Phys. Rev. B32(1985)6139.
- [6] D. Mao, A. Kahn, M. Marsi and G. Margaritondo, Appl. Surf. Sci. 48/49(1991)324.
- [7] 例えば, *Surface Polariton*, ed. V. M. Agranovich and A. A. Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- [8] E. Kretschmann, Z. Phys. 227(1969)412.
- [9] J. Bodesheim and A. Otto, Surf. Sci. 45(1974)441.
- [10] J. E. Sipe, Surf. Sci. 45(1979)412.
- [11] H. Morita, M. Fukui and O. Tada, J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985)278.

2章 表面ポラリトンと全反射減衰(ATR)法

金属膜の物性を計測する方法には、様々なものがあるが、非接触かつ非破壊の測定が行えるという利点から光を用いた測定が優れている。光を用いた計測法には、反射率・透過率測定、偏光解析法等様々な方法がある[1-4]。しかし、金属はほとんどの可視光を反射するために光を用いる時の障害となる。この欠点を克服する光を用いた測定法の一つに表面ポラリトン(SP)の励起を利用したものがある。ATR法を用いて、金属表面に、SPを励起させると、光のエネルギーの大部分は、金属膜に吸収され、得られたATR信号には、大きな共鳴吸収によるディップが生じる。このATR信号をを解析することにより簡単かつ正確に金属膜の光学定数を求めることができる。この章では表面ポラリトンと全反射減衰(ATR)法について簡単に述べる。

2-1 表面ポラリトン(SP) [5,6]

薄膜の表面、界面の問題を取り扱う時必ず登場するものの一つに表面波があり、バルク中を伝播する種々の素励起としての波に対応して、種々の表面波がある。例えば、音波に対応する表面弾性波、励起子に対応する表面励起子などがある。また、電磁波と媒質中の誘電分極が結合したポラリトンに対応して表面ポラリトンがある。そして、金属の場合、金属表面の伝導電子のプラズマ振動と電磁波の結合した表面プラズモンポラリトンがある。

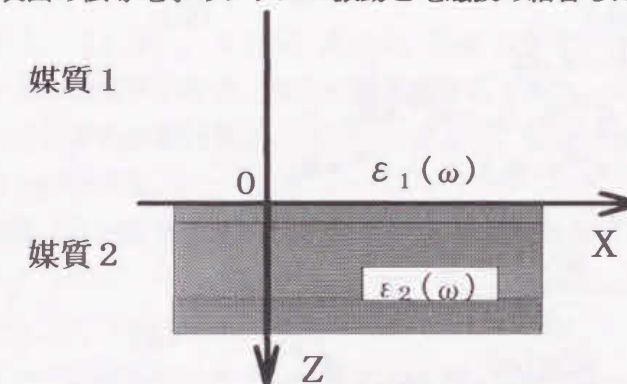


図2-1-1 2層構造

誘電率 $\epsilon(\omega)$ の様な媒質中を伝播するポラリトンの分散関係は、周波数 ω 、波数 k の平面波に対して、

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon(\omega) \quad (1)$$

で与えられる。金属の場合 $\omega < \omega_p$ では、 $\epsilon(\omega)$ を実数とすると、 $\epsilon(\omega)$ が負になってこの平面波は伝播できない。次に、図2-1-1のように $z=0$ に平らな境界があって、 $z < 0$ の空間は誘電率 $\epsilon_1(\omega)$ 、 $z > 0$ の空間は誘電率 $\epsilon_2(\omega)$ の均質等方性の媒質で

占められているとする。今、界面方向に波数 $k_{//}$ で伝播し、表面から離れると指数関数的に減衰するような波を考える。媒質 1、2 中で電界、磁界はそれぞれ

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_1 \\ \vec{H}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_1(\alpha_1) \\ \vec{e}_1(\alpha_1) \end{pmatrix} \exp(\alpha_1 z) \bullet \exp[i(\omega t - k_{//} x)] \quad (2)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_2 \\ \vec{H}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_2(\alpha_2) \\ \vec{e}_2(\alpha_2) \end{pmatrix} \exp(-\alpha_2 z) \bullet \exp[i(\omega t - k_{//} x)]$$

で表される。(2) の上式を、Maxwell 方程式より導かれる波動方程式

$$\nabla \times (\nabla \times E) + \mu_0 \epsilon_0 \epsilon(\omega) \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (3)$$

に代入し、整理すると

$$\begin{pmatrix} k_0^2 \epsilon_1 - \beta^2 + \alpha_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & k_0^2 \epsilon_1 + \alpha_1^2 & i \alpha_1 k_{//} \\ 0 & i \alpha_1 k_{//} & k_0^2 \epsilon_1 - k_{//}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{1y} \\ e_{1x} \\ e_{1z} \end{pmatrix} = 0 \quad (4)$$

$$\mu_0 \epsilon_0 \omega^2 = k_0^2$$

となる。これより、媒質中の電磁波は、電界成分が y 方向のみ（磁界は x, z 方向）の TE モードと、電界が x, z 方向（磁界は y 方向のみ）の TM モードに分離することがわかる。電界が零にならないためには、係数行列が零になればよい。これより、

$$\alpha_1 = \sqrt{k_{//}^2 - k_0^2 \epsilon_1(\omega)} \quad (5)$$

同様に、

$$\alpha_2 = \sqrt{k_{//}^2 - k_0^2 \epsilon_2(\omega)} \quad (6)$$

となる。(5)、(6) 式を用いると、 $\vec{e}_{1,2}$ は

$$\begin{aligned} e_{1y} &= e_1^{TE} \bullet i k_{//}, e_{1x} = e_1^{TM} \alpha_1, e_{1z} = e_1^{TM} \bullet i k_{//} \\ e_{2y} &= e_2^{TE} \bullet i k_{//}, e_{2x} = e_2^{TM} (-\alpha_2), e_{2z} = e_2^{TM} \bullet i k_{//} \end{aligned} \quad (7)$$

となり、磁界についても同様に求めると、 $\vec{h}_{1,2}$ は

$$\begin{aligned} h_{1x} &= -\frac{i \alpha_1 k_{//}}{\mu_0 \omega} e_1^{TE}, h_{1y} = -\frac{i k_0^2 \epsilon_1(\omega)}{\mu_0 \omega} e_1^{TM}, h_{1z} = -\frac{i k_{//}^2}{\mu_0 \omega} e_1^{TE} \\ h_{2x} &= \frac{i \alpha_2 k_{//}}{\mu_0 \omega} e_2^{TE}, h_{2y} = -\frac{i k_0^2 \epsilon_2(\omega)}{\mu_0 \omega} e_2^{TM}, h_{2z} = \frac{i k_{//}^2}{\mu_0 \omega} e_2^{TE} \end{aligned} \quad (8)$$

そして、 $Z=0$ において電界、磁界の接線成分が連続という Maxwell の境界条件を考えると、

$$\begin{aligned} e_1^{TE} &= e_2^{TE}, e_1^{TM} \bullet (-\alpha_1) = e_2^{TM} \bullet \alpha_2 \\ e_1^{TM} \alpha_1 &= e_2^{TM} (-\alpha_2), e_1^{TM} \epsilon_1(\omega) = e_2^{TM} \epsilon_2(\omega) \end{aligned} \quad (9)$$

となる。 e_1^{TE}, e_2^{TE} が共に零でないためには、 $\alpha_1 + \alpha_2 = 0$ となるが、 α_1, α_2 は共に正であるからこれは成立しない。従って、

$$e_1^{TE} = e_2^{TE} = 0 \quad (10)$$

となる。他方、 e_1^{TM}, e_2^{TM} が零でないためには、

$$\alpha_1 \epsilon_1(\omega) + \alpha_2 \epsilon_2(\omega) = 0 \quad (11)$$

となる。これに (5)、(6) 式を代入し整理すると次の分散関係が得られる。

$$\frac{k_0^2}{k_{//}^2} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\omega^2}{k_{//}} = \frac{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) \epsilon_2(\omega)} \quad (12)$$

$$k_{//}^2 = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{\epsilon_1(\omega) \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)} \quad (13)$$

これが表面ポラリトンの分散式である。 $k_{//}$ を無限大とした時 (12) 式は、 $\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) = 0$ となる。(5)、(6) 式より

$$\frac{k_0^2 \epsilon_1(\omega)}{k_{//}^2} < 1, \frac{k_0^2 \epsilon_2(\omega)}{k_{//}^2} < 1 \quad (14)$$

となり (12) 式より

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) \frac{k_0^2}{k_{//}^2} &= \frac{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_2(\omega)} \\ &= \frac{\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)} + 1 < 1 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\therefore \frac{\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)} < 0$$

$$\epsilon_1(\omega) \bullet \epsilon_2(\omega) < 0$$

又、(10) 式の左辺は正なので、

$$\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) < 0 \quad (16)$$

となる。(15)、(16) 式から、表面ポラリトンが存在するためには、媒質のどちらか一方の誘電率が負で、他方の誘電率が正であり、両方の誘電率の和が負でなければならないことがわかる。更に、(10) 式より、表面ポラリトンには、TE モードは存在しないことが分かる。

金属（自由電子金属）の誘電関係は損失項を無視すると、近似的に

$$\epsilon(\omega) = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right), \omega_p^2 = \frac{n e^2}{m \epsilon_\infty} \quad (17)$$

ここで、 n は電子密度、 m は電子の質量、 e は電子の電荷である。媒質 1 を真空とし (17) 式を (13) 式に代入する表面プラズモンの分散関係が得られる。ここで、 $k_{//}$ を無限大にすると ω は、 $\omega_s = \omega_p \sqrt{\epsilon_0 / (\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}$ に漸近する。 $\epsilon_\infty = \epsilon_0$ の時 $\omega_s = \omega_p / \sqrt{2}$ となる。

これを図 2-1-2 に示す。

図 2-1-2 に示されているように、SP の界面方向の波数 $k_{//}$ は、 $(\omega/c) \sqrt{\epsilon_0}$ より大きいため平らな表面に ϵ_0 の媒質から光を入射させても SP を励起させることはできない。そこで、次節では、SP の励起、観測のできる ATR 法について述べる。

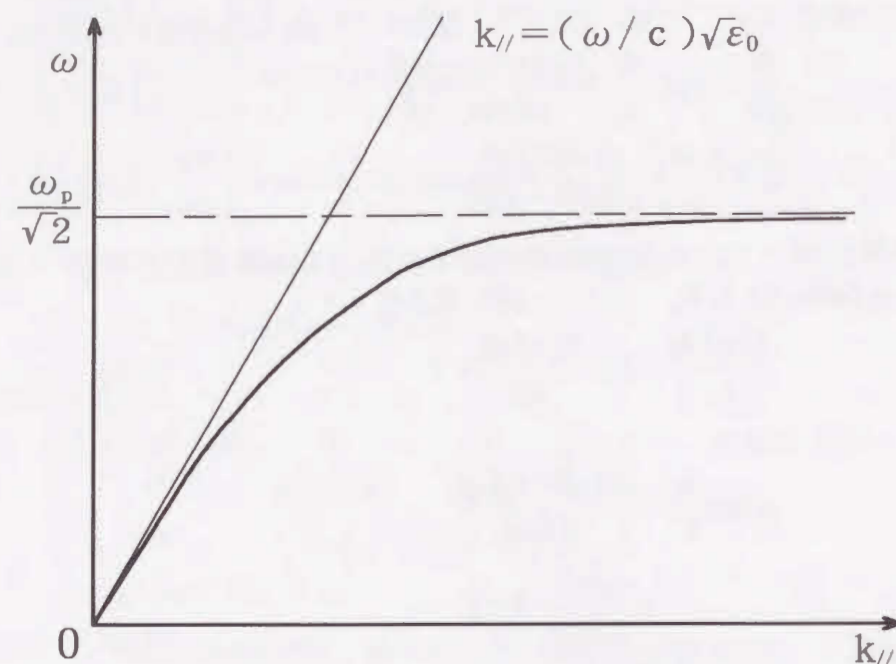


図 2-1-2 SP の分散関係

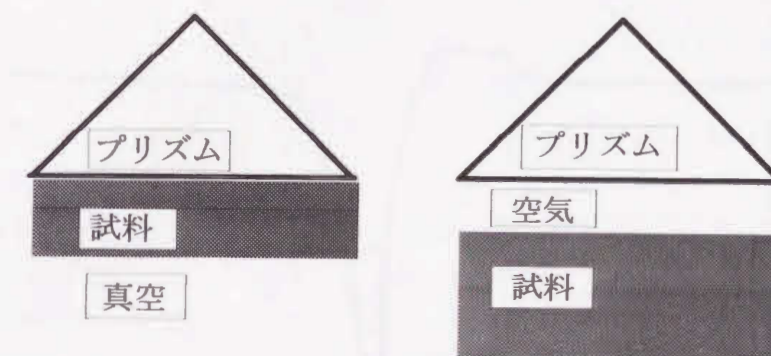
2-2 全反射減衰法と光学定数の測定

前節で述べたように、SPの波数は真空中の光に比べて大きいので、単に試料表面に光をあてても、SPを励起観測することはできない。そこで何らかの方法で入射光の波数を大きくする必要がある。この方法としては、SPが励起される表面に周期的構造を設け、光の波数を変調する方法（グレーティング法）[5, 7]や光を屈折率が n_p の光学不活性媒質（プリズム）に入射し、その波数を大きくする方法（プリズムカップラー法）等[8, 9]がある。前者は、試料を小さくできるが、表面にグレーティングを作製する必要があり、その精度が得られる信号に影響を与えるという欠点もある。後者を用いたSPの観測法に全反射減衰（ATR）法がある。

光が密な媒質から疎な媒質へ入射する時、入射角がある角度（臨界角）以上になると、光は疎媒質中で消滅波となり、伝播しない。そこで、光のエネルギーは疎媒質へ流れず、疎-密媒質界面で入射光は全反射される。しかし、疎媒質中で消滅波が吸収されると、密媒質中の反射光は減衰する。これを光の全反射減衰（ATR）現象という。このATR現象を利用した測定手段をATR法と言う。

ATR法において密媒質にはプリズムが使われ、試料の配置の方法は、Kretschmann配置

[8]とOtto配置[9]の二通りがある（図2-2-1）。いずれの場合にも試料表面に対して非接触非破壊の測定が可能である点が非常に優れている。Kretschmann配置では、直接プリズム底面に光学活性媒質の薄膜を作製する。この時SPは薄膜-空気（あるいは真空）界面に励起される。この方法を用いると薄膜の作製過程での物性を観測できるという利点がある。しかし、一方で、蒸着が可能な物質で比較的薄い膜（100nm以下）に限られるといった欠点もある。これに対して、Otto配置では、プリズムと、光学活性媒質の間に間隙（空気又は屈折率整合油）を設け、SPは間隙-試料界面に励起される。この配置では、光学的に活性であるあらゆる試料に対して測定が行えるが、膜成長過程での観測は行えない。また、間隙の厚さを調節してSPの励起状態を変えることができるが、その厚さは光の波長以下で一様としなければならない。どちらの配置にも一長一短があるが、本研究では、膜成長段階の物性計測を目的の一つとしているため前者の配置を用いる。そしてATR実験には入射光周波数を変化させて反射光強度 R を測定する方法（周波数走査法）と、入射角 θ を変えて R を測定する方法（角度走査法）とがある。



(a) Kretschmann配置

(b) Otto配置

図 2-2-1 ATR配置

図2-2-1 (a) のような配置で金属をプリズムへ成長させ、プリズム側からTM偏光の光を入射すると、プリズム内での光の界面に平行な波数成分は、入射角度を θ とし、プリズムの屈折率を n_p とすると、

$$k_{//} = n_p \frac{\omega}{c} \sin \theta \quad (4)$$

となる。ここで、入射角度 θ を適当に選ぶと $k_{//}$ をSPの波数にマッチングすることができ、SPが共鳴的に励起される。この時、SPの励起によるエネルギー吸収が起こる。ここで、入射角を連続的に変化させると、SP励起角で反射光強度 R が急激に減少するのが観測される（図2-2-2）。このような R の減衰特性は、金属膜の光学定数の少しの変化に対し大きく変わる。それ故、測定した反射光強度 R を、図2-2-1 (a) の配置に対するフレネルの反射率 R

$$R = \frac{\left| \frac{r_{pm} + r_{mv} e^{-2\alpha d}}{1 + r_{pm} r_{mv} e^{-2\alpha d}} \right|^2}{\alpha = \left(k_{//}^2 - \epsilon_m \omega^2 / c^2 \right)^{1/2}} \quad (5)$$

に、膜厚 d と誘電率 ϵ_m をパラメータとして、計算機を用い、試行錯誤法によりフィッティングする。ここで、 r_{pm} 、 r_{mv} は、プリズム-金属、金属-真空の各界面に対するフレネル係数である。実験で得られたATR曲線と、計算により求めたATR曲線の間の二乗誤差が十分小さい (1.0×10^{-3} 以下) ように選択した時の d と ϵ_m が測定値となる。

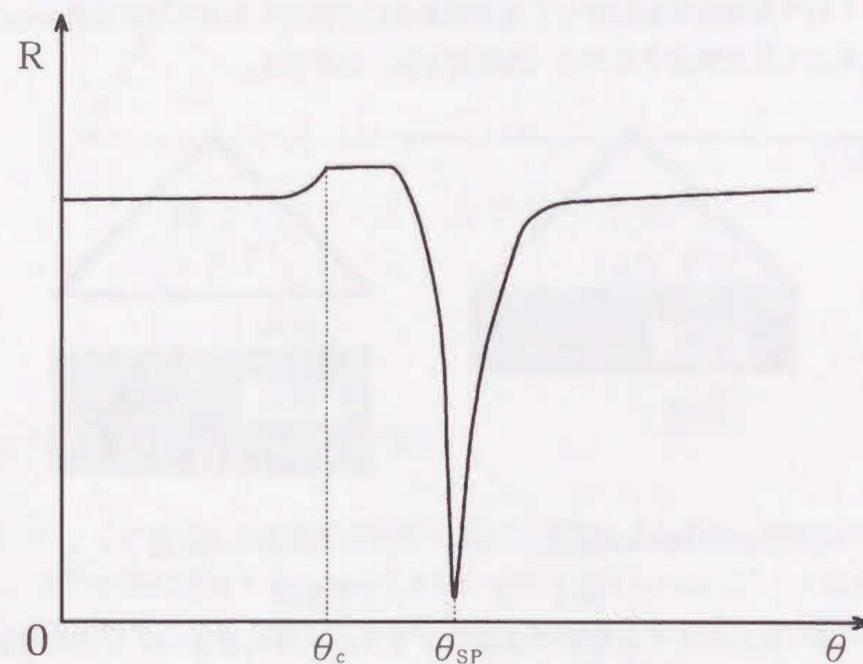


図 2 - 2 - 2 ATR 信号

このようにして、ATR法により金属膜の光学定数が求めることができる。しかし、分光器を用いて周波数を変えたり (最高500nm/min) ゴニオメーターを用いてプリズムへの入射角度を変える (最高2度/min) には時間がかかり膜の成長過程とか分子の試料表面への吸着過程などの動的過程を観測する手段としてはATR法は不向きである。そこで、我々は、真空中で、かつ、その場で、瞬時にATR 信号を得る装置の開発を試みた。次章にその装置について述べる。

参考文献

- [1] E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuchi and D. Y. Smith, Phys. Rev. 22(1980)1612.
- [2] F. Abeles, J. Phys. Radium 19(1958)327.
- [3] T. Yamagichi, S. Yoshida and A. Kinbara, Jpn. J. Appl. Phys. 8(1969)559.
- [4] J. M. del Pozo and L. Diaz, Applied Optics 31(1992)4474.
- [5] 例えば、*Surface Polariton*, ed. V. M. Agranovich and A. A. Maradudin, (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- [6] C. Kittel, *固体物理学入門* (丸善、東京、1988)272.
- [7] N. J. Harrick, *Internal Reflectance Spectroscopy*, (Harrick Scientific Corp. Ossining New York 1979).
- [8] E. Krestchmann, Z. Phys. 227(1969)412.
- [9] J. Bpdesheim and A. Otto, Surf. Sci. 45(1974)441.

3章 二つのATR装置

前章で、SP励起の全反射減衰（ATR）法を用いることにより、金属膜の光学定数を求める方法について述べた。この章では、ATR信号を瞬時に観測できる装置（I-ATR装置）について述べる。この装置は、1986年、小田達によって開発された[1]。この装置は、ATR信号の観測装置と真空蒸着装置を兼ね備えたものである。この装置を用いることにより、膜の成長過程や膜作製後の経時変化などの動的過程でのATR信号を、瞬時にその場で、真空中で観測することが可能となった。[2-4]。

3-1 I-ATR装置

I-ATR装置を図3-1-1に示す。He-Neレーザー（波長632.8nm）から出射した光は、偏光子を通してTM偏光となり、回転鏡へ入射される。回転鏡により反射された光を、2枚のレンズを用いて、プリズム（BK-7ガラスプリズム）底面に焦点を結ぶように入射する。回転鏡は、シンクロナスモーター（オリエント製2SK4GK-4AUL）に取り付けられている。その回転速度は1800rpmであり、一回の角度走査に要する時間は33msecである。回転鏡を用いることで試料への入射角度を瞬時に変えることができる。抵抗加熱により金属膜を蒸着した場合、蒸着速度は早くても数nm/secであり、この場合でもÅオーダーでの膜の成長の観測が可能である。そして、プリズム底面で反射された光を、2枚のレンズを用いて、検出器の受光面に焦点を結ぶように入射する。検出器からの信号を、オシロスコープ（IWATU SS-5712 200HZ）で観測するとATR信号が得られる。ATR信号は、カメラ（Nikon製FM2）を用いて記録され、後にデジタイザー（グラフィック製KD4030）を用いてフロッピーディスクに記憶される。この装置を用いて、これまでに金属膜に関する重要な結果が得られている[2-4]。本研究でもこの装置を使い、銀膜の光学定数に与えるフッ化物膜の影響及びその経時変化について調べた。これを4章で報告する。

さて、この装置には、

- 1) 超高真空中での実験が行えない。
- 2) 蒸着源が1つしかない。
- 3) 基板温度を変えることができない。

といった欠点があった。そこで、これらの欠点を克服する新しいI-ATR装置の開発を行った。

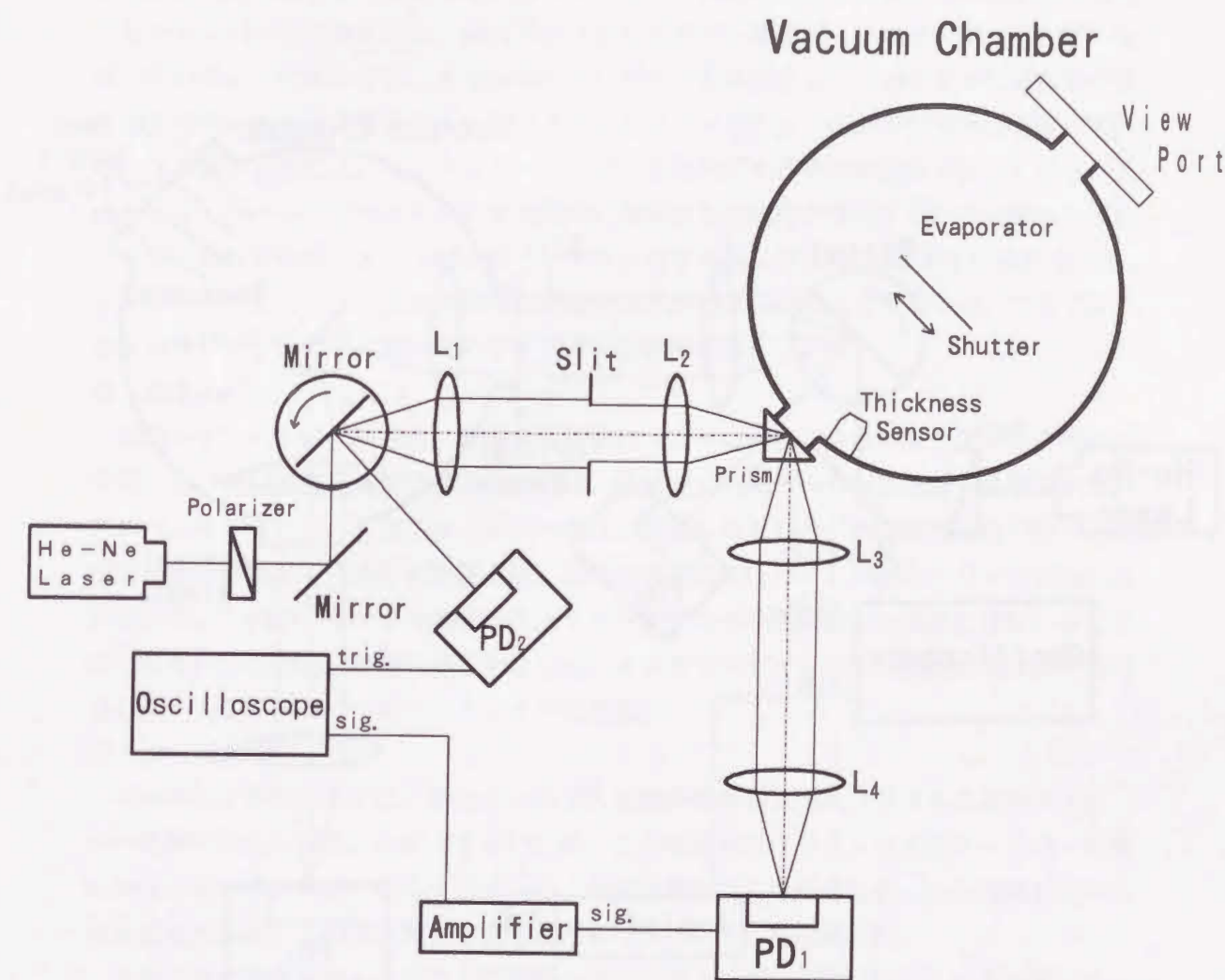


図3-1-1 I-ATR装置光学系
L₁~L₄: レンズ PD₁、PD₂: フォトディテクター

3-2 超高真空のI-ATR装置

超高真空装置の光学系を図3-2-1に示す。基本的な構成は、前節のI-ATR装置と同じである。

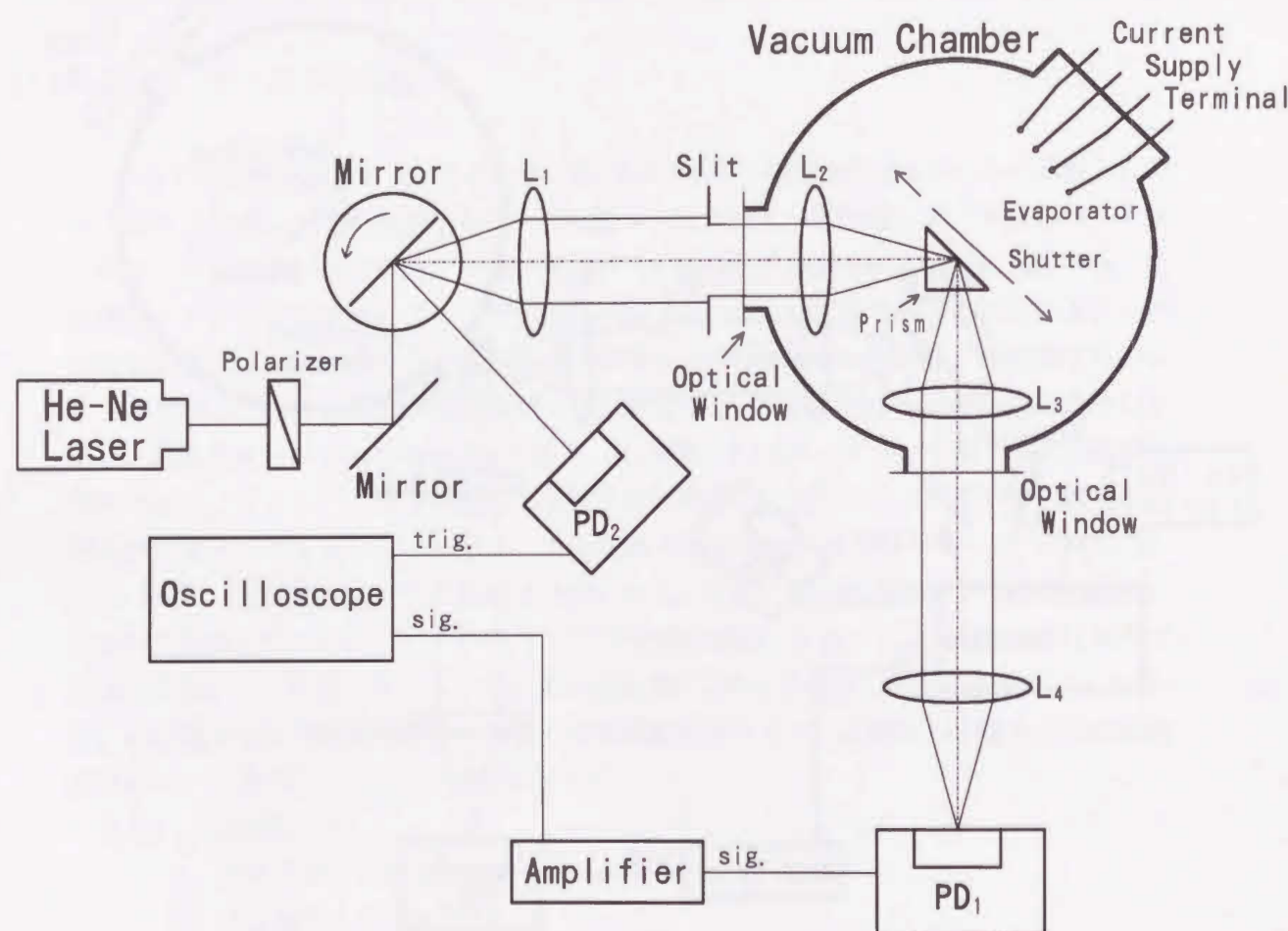


図3-2-1 超高真空のI-ATR装置光学系

$L_1 \sim L_4$: レンズ PD_1, PD_2 : フォトディテクター

A: 排気系

超高真空を得るために、排気系としてULVAC社製の超高真空排気装置を用いる。真空ポンプには、メインポンプとしてスパッタイオンポンプ (PST-4AT) が用いられている。このポンプは、空間にある気体を、スパッタされた陰極材との化合物として空間から除去する。このポンプは、油を全く使用しないポンプであり、停電などにより電力の供給がなくなってもチャンバーを汚染しない。補助ポンプとしてチタン蒸発ゲッターポンプ (PGI-6F) を用いている。このポンプは、通電加熱によりチタンを昇華させ、このチタンに気体を付着させて空間から気体を除去する。中引き用としてソーブションポンプ (PSM-10) を用いている。このポンプ内には、モレキュラーシーブ5Aと呼ばれる多孔性物質が入っている。このモレキュラーシーブ5Aを液体窒素温度に冷却すると気体を吸着するため真空ポンプとして用いられている。又、荒引き用としてロータリーポンプ (PVD-180) が用いられている。メインポンプとしては、超高真空用油拡散ポンプが用いられることもあるが、ここでは、オイルフリーで保守の必要のないイオンポンプを用いる。

B: 真空チャンバー

真空チャンバーは、耐熱性、耐腐食性に優れ、ガスの放出の少ないステンレスを用いて作製した。良質の超高真空を得るためには、高温で長時間ベーキングを行う必要がある。このベーキングにより、真空チャンバー内部に付着した水分などの不純物を取り除くことができる。従来のI-ATR装置では、真空の封じ切りにバイトンのO-リングが用いられている。このO-リングの耐熱温度は150度であり今回開発する装置には用いることができない。この為、真空の封じ切りには、メタルガスケットを用いる。これにより約300度で真空チャンバーのベーキングができる。

C: プリズム

ベーキングを行うために、前のI-ATR装置の場合のようにプリズムを真空チャンバー外部に取り付けることができないため、この装置ではプリズムは真空チャンバー内部にセットされる。基板であるプリズムは、基板温度を変えるため冷却、加熱機構を取り付ける必要がある。この為、図3-2-2のようにプリズムを配置した。

このように液体窒素シュラウドに銅製のプリズムホルダーを取付け、このホルダーを介してプリズムの冷却を行った。そして、加熱方法としてはプリズムにヒーターを取り付けたり、ランプの光を当てて行うことを考えた。しかし、基板温度は、150K迄しか冷却できなかった。原因は、シュラウドとプリズムホルダーの接触面積 (図3-2-2網掛け部分) が小さいため冷却効率が悪く、又、ホルダーの熱の吸収が大きいことである。又、熱源を真空チャンバー内に置いたためそこからのガスの放出も無視できなかった。そこで試行錯誤の末、図3-2-4に示すようなプリズムホルダーを新しく開発した。

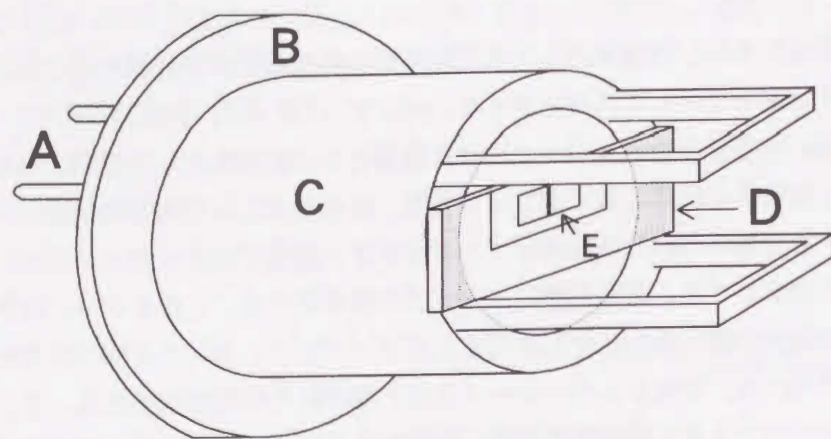


図3-2-2 初期の液体窒素シュラウド
及びプリズムホルダー

A: 液体窒素導入口 B: 真空チャンバー取付フランジ C: 液体窒素シュラウド
D: プリズムホルダー E: プリズム

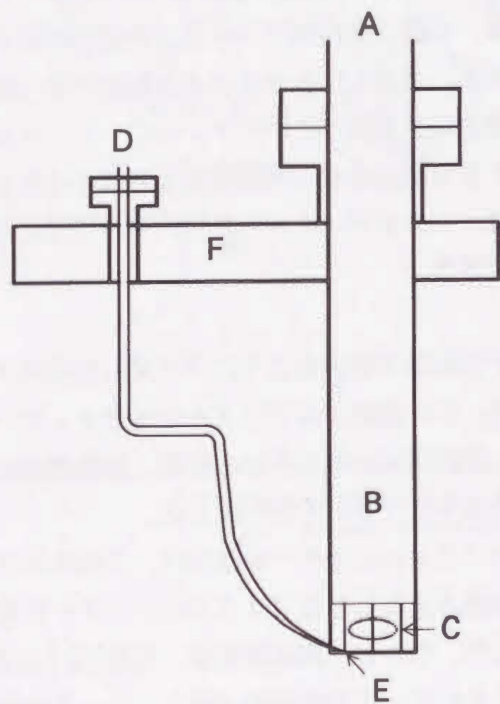


図3-2-4 プリズムホルダー

A: 液体窒素導入口 B: 液体窒素シュラウド C: プリズム D: 熱電対取出し口
E: 熱電対 F: 真空チャンバー取付けフランジ

図3-2-4のようにプリズムホルダーとシュラウドを一体のものとすることでその冷却効率は格段に向上し、液体窒素温度まで冷却することが可能となった。又、基板の加熱の際には、シュラウド内にヒーターを入れるだけで簡単に行え、真空側には熱源はなくガスの放出もない。又、以前のものに比べてコンパクトな形となり真空チャンバー内の清掃などの作業効率も向上した。このプリズムホルダーにより基板温度は80K~1000K迄変えることができる。基板温度は、アルメルクロメル熱電対を用いて行う。プリズム材料には、実験によりBK-7、合成石英、サファイヤが用いられる。通常の実験には安価なBK-7プリズムを用いられ、周波数可変の実験には広い周波数範囲(160nm~4μm)で光の吸収のない合成石英プリズムを用い、基板を冷却する際には、低温での熱伝導率の良いサファイヤプリズム(77Kで6W/cm·deg石英は0.25W/cm·deg室温での銅の熱伝導率は4.5W/cm·deg)を用いる。サファイヤプリズムの屈折率は、波長632.8nmの光に対して1.776と大きくその臨界角は29.4度と小さい。この為45度の直角プリズムを用いるとATR信号に大きな変化が見られる臨界角とSP励起角を入射角度範囲内に同時に観測することができない。そこで、プリズムの底角を28度に特別に研磨することでこの問題を解決した。他のプリズムは、底角45度の直角プリズムである。

D: レンズ

プリズムへの入射角度は、レンズの直径と焦点距離で決まる。大きな角度範囲を得るためには、直径は大きく焦点距離は短いほうが良い。現在使用しているレンズは、直径が60mmで焦点距離が150mmで入射角度範囲は約23度(33.7~56.3度)である。このレンズでATR信号に大きな変化が見られるプリズムの臨界角と、SP励起角を同時に観測することができる。レンズの焦点距離の都合から、入射、出射側のレンズが1枚ずつ真空チャンバー内にセットされる。このレンズの位置は、確実にプリズム底面に焦点が結べるように調整される。調整のために、レンズがセットされる場所のパイプの内径と同じレンズホルダーを作製し、その位置は前後に調整できるようにされている。

E: 蒸発源

蒸発源として抵抗加熱用蒸発源を3基備えてある。以前のI-ATR装置では蒸発源は1つだけであったため金属膜の2層構造を作製する際に、一度真空を破る必要があった。この時、下地金属の表面が大気により汚染されるという問題が生じる。今回の装置には、蒸発源は3基備えてあり、真空を破らずに3種類の物質が蒸着できるためこのような問題はない。

全体の概観図を図3-2-4に示す。

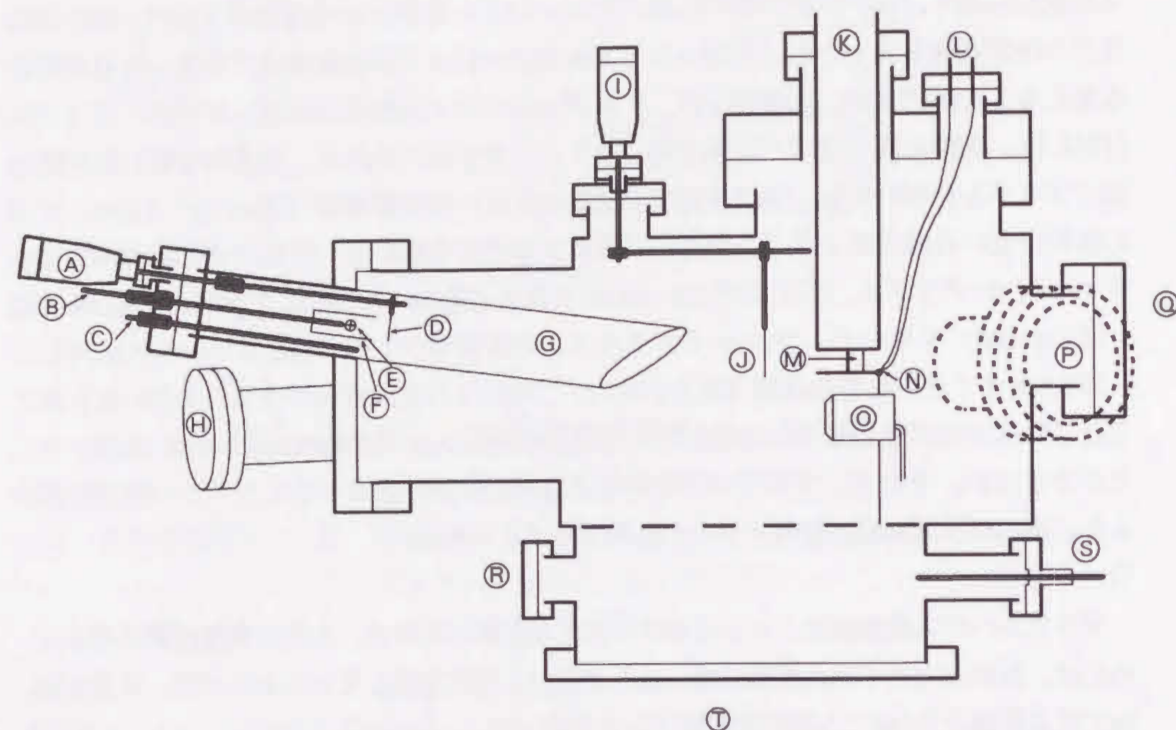


図3-2-4 超高真空チャンバー

A: 蒸着源シャッター用マニピレータ B: 蒸着源用電流導入端子 C: 熱電対取り出し口 D: 蒸着源用シャッター E: 蒸着源 F: 耐熱ガード G: 汚染防止用カバー H: 蒸着源取付け用フランジ I: メインシャッター用マニピレータ J: メインシャッター K: シュラウド L: 基板温度測定用熱電対取り出し口 M: 基板プリズム N: 基板温度測定用熱電対 O: 膜厚センサー P: 光学窓 Q: 作業用フランジ R: 予備フランジ S: 電流導入端子 T: 超高真空ポンプ接続フランジ

信号観測装置としては、従来のオシロスコープに加えて、HEWLETT-PACKARD社のデジタルオシロスコープ (54710A) を用いている。これまで、ATR信号の記録は、カメラを用いて行われていた。このためATR信号を解析するためには、写真に現像した後ディジタイザを用いてフロッピーディスクに記録する必要があり時間がかかった。デジタルオシロスコープではATR信号を直接フロッピーディスクに記録することができるため、即時に信号をコンピュータで解析できる。図3-2-5にデジタルオシロスコープにより記録されたATR信号波形を示す。ポイント間の角度幅は0.1度であり更に細かな角度分解 (0.01度) も得られる。

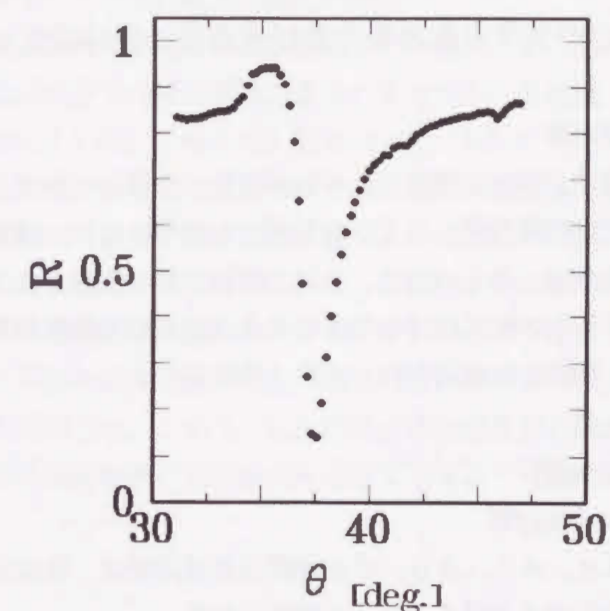


図3-2-5 デジタルオシロスコープを用いて記録されたATR信号
この装置を用いてAl膜の光学定数に与える残留ガスの影響[5]および金属膜の光学定数に与える基板温度の影響について検討した。それぞれ6、7章で結果を報告する。

参考文献

- [1] K.Oda and M.Fukui, Opt. Commun. 59(1986)361.
- [2] M.Yano, M.Fukui, M.Haraguchi and Y.Shintani, Surf.Sci. 227(1990)129.
- [3] S.Komi, M.Fukui and Y.Shintani, Surf.Sci. 237(1990)321.
- [4] Y.Okuno, M.Fukui and Y.Shintani, Surf.Sci. 271(1992)201.
- [5] Y.Okuno, M.Kuwahara, M.Fukui and Y.Shintani, Surf.Sci. 290(1993)421.

4章 フッ化物膜上の銀膜の光学定数とその経時変化

これまでに、金属薄膜の表面・界面の物性情報を得る手段として、表面ポラリトン (S P) 励起の伴う全反射減衰 (ATR) 法が有効であることを述べてきた。更に、この手法で得られる ATR 信号を瞬時に観測できる装置 (I-ATR 装置) について述べてきた。

本研究は、この I-ATR 装置を用いて、様々な条件下での金属薄膜の光学定数を測定し、金属薄膜の構造や物性の解明を行うことを目的としている。第4、5、6章の実験結果を解析及び考察するにあたり必要な事項及び理論についての説明を第4-1節で行う。

4-1 金属薄膜の成長過程での光学定数の変化及び蒸着後の経時変化 [1,2]

A 金属薄膜の成長過程での光学定数

薄膜は、蒸発源より飛来した原子が基板に到達し、それが凝集、合体して形成される。この形成過程は、原子が基板上に単に降り積もるような単純なものではない。飛来してきた原子は基板上で表面運動をするため、多くの場合、多結晶構造を持つ薄膜が形成される。飛来原子の表面運動は、飛来原子同士の相互作用や飛来原子と基板の相互作用や基板温度などの影響を受ける。このため、薄膜の形成過程は、大きく分けて

- 1 3次元核生成 : Volmer-Weber型
- 2 単層成長 : Frank-van der Merwe型
- 3 単層上核生成 : Stranski-Krastanov型

となる。通常、ガラス基板上の Ag, Al, Au, Cu 薄膜の形成過程は、3次元核生成型である。この成長様式を模式的に示すと図4-1-1の様になる。

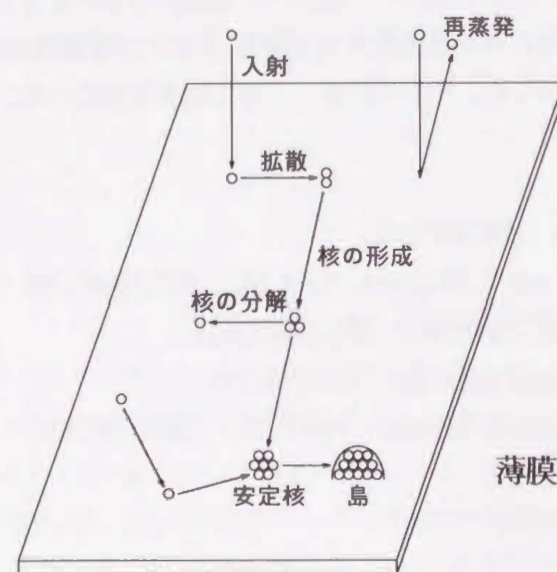


図4-1-1
薄膜の成長過程 (3次元核生成型)

飛来してきた原子は、基板に捕らえられ表面上を拡散する。基板上で原子は互いに衝突、結合して核を形成するが、この核はある程度の大きさで分解する。これらの核の中で、たまたまある大きさに達し、分解するより他の原子を取り込み成長する確率の高くなった核は、蒸発源より飛来してきた他の原子を捕獲して成長を始め3次的に成長し島状の薄膜を形成する。2、3は基板と薄膜の原子同士の相互作用が強い時に起こるもので、ここではこれ以上触れない。3次元核生成の成長過程を電子顕微鏡で観測すると、島が点々と基板上に存在するように見える（島状構造）。蒸着を続けると、それぞれの島が成長し、続いて島同士が合体し、更には、薄膜全体で島がつながり網目構造となる。そしてこの網目が次第に埋まっていき薄膜が形成される。

薄膜の成長過程での誘電率を膜厚に対して図示すると図4-1-2のようになる。この図は、薄膜が成長する際の構造の変化、すなわち、島状膜→島の凝集体→連続膜という変化に対応している。そして、 $\text{Re}(\epsilon_m)$ が正から負へと変わる（同時に $\text{Im}(\epsilon_m)$ は最大値となる）膜厚、すなわち膜が誘電体的性質から金属的性質へと変わる膜厚であり、これを臨界膜厚 d_c と呼ぶ。矢野達[3]は、Ag膜に対して、この臨界膜厚の蒸着速度と真空圧力依存性を測定した。そして、 d_c の真空圧力依存性は見られないが、蒸着速度に対して d_c は蒸着速度の対数に比例して減少するという結果を得ている。速い蒸着速度の場合、小さな半径の3次元核が多数形成される。このような島が成長し合体するのは、比較的薄い膜厚で起こる。この為、臨界膜厚が蒸着速度が速い時は薄くなると考えた。このように臨界膜厚は誘電率と並び膜成長段階での構造や特徴を示す大きな指標となる。

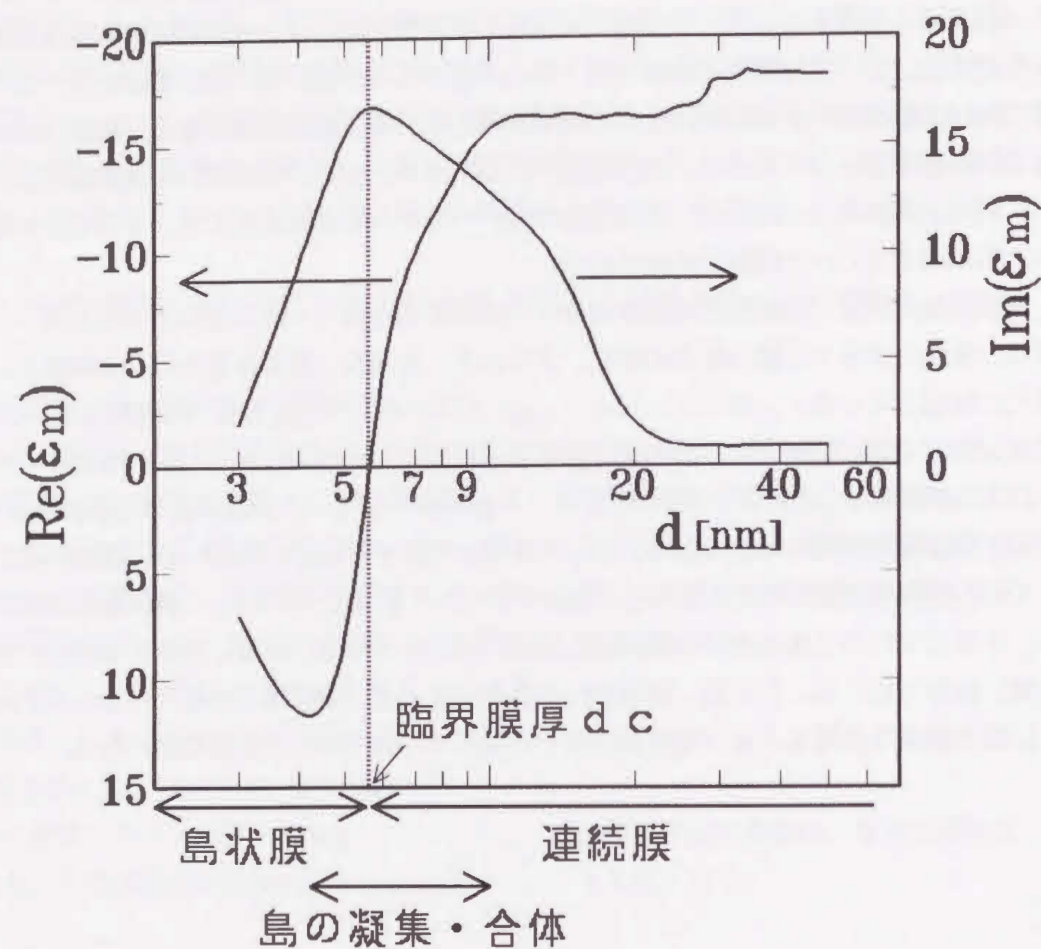


図4-1-2 金属膜 (Ag) 成長過程での誘電率の膜厚 d 依存性

B 金属薄膜蒸着後の経時変化 [1]

蒸着による薄膜の形成は、気相から固相への激しい状態の変化を伴うことから、薄膜形成過程で内部に多数の構造欠陥が生じる。これらの欠陥により電子は散乱を受ける。そのため蒸着膜の比抵抗はバルクの値より大きい。平衡濃度以上に欠陥が存在すると、この欠陥は拡散し時間と共に減少する。ここで欠陥として原子空孔を考える。空孔1個の体積は、原子の体積の約1/2である。空孔が拡散により消滅すると、膜厚は時間と共に薄くなる。又、それと同時に膜の比抵抗が時間と共に減少する。このように欠陥と比抵抗の関係は非常に密接であるため、欠陥の研究には比抵抗の測定がよく用いられている。

蒸着薄膜内には、空孔以外にも多数の欠陥やその凝集体や歪みが存在する。それぞれの欠陥の消滅のための活性化エネルギーは異なり、欠陥の濃度分布も異なるために、欠陥の消滅のための活性化エネルギーには分布ができる。Vand [4]はこれを考慮して、比抵抗の測定から、蒸着した薄膜の欠陥濃度分布を与える表式を求めた (Vandの理論)。

<Vandの理論>

ある時刻 t で欠陥の消滅に対する活性化エネルギーが E と E + dE の間にあって平衡濃度を越えた欠陥の濃度を N (E, t) dE で表す。測定される比抵抗 ρ_t のうち経時変化で減少する分 ρ_i と、残りを ρ_∞ とするとMatthiessenの法則より、

$$\rho_t = \rho_i + \rho_\infty \quad (1)$$

となる。活性化エネルギー E の欠陥 1 個の比抵抗への寄与を r (E) とおくと

$$\rho_i = \int_0^\infty r(E) N(E, t) dE \quad (2)$$

とする。 ρ_i の時間変化は、温度 T における N の時間 t による変化のためで、それを

$$\frac{dN(E, t)}{dt} = -cN(E, t) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

とする。ここで、 $c \sim f \cdot n$

f : デバイ温度に対する格子振動の振動数

n : 欠陥の消滅を起こさせる原子数 (欠陥はその周囲の原子に歪みを起こさせる。この歪みを構成する原子数が n である。欠陥の消滅によりこの歪みはなくなる。)

である。(3) 式を解くと

$$N(E, t) = N_0(E) \exp\left(-\frac{t}{t_0(E)}\right)$$

$$\frac{1}{t_0(E)} = c \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4)$$

となる。(4) 式より

$$\rho_t = \int_0^{\infty} r(E) N_0(E) \exp\left(-\frac{t}{t_0(E)}\right) dE + \rho_{\infty} \quad (5)$$

となる。(5)式より蒸着後の比抵抗を測定することにより欠陥の消滅に対する活性化エネルギーの分布を求めることができる。

欠陥の形成エネルギーは、欠陥の種類によって決まっている(空孔の場合1.2~1.4eV)。蒸着後の経時変化のように欠陥の消滅過程を観測した場合には、求めるエネルギーに分布ができる。これは、複数の種類の欠陥が消滅していることによるものと、欠陥の消滅過程が違ふことによると考えられる。例えば空孔の消滅を考えると、その消滅過程は、近接する格子間原子と結合して消滅する場合や、格子原子とその位置を交換し移動して表面で消滅する場合、転位に吸い込まれる場合など様々である。それ故、欠陥の消滅過程で観測される欠陥の消滅に対する活性化エネルギーは、欠陥形成エネルギーに等しいものと欠陥の移動のためのエネルギーがある[5-7]。Vandの実験では、蒸着後の比抵抗の経時変化を測定して観測された欠陥消滅に対する活性化エネルギーは、1.1~1.4eVであった。この活性化エネルギーを空孔に対する欠陥形成エネルギーとほぼ等しいため、蒸着により生じた欠陥は原子空孔であるとしている。

古味等[8]は、この理論を電子の緩和時間の逆数に適用した。そして、Ag, Cu膜蒸着後の光学定数より求めた電子の緩和時間の逆数から、時間で減少する欠陥の濃度のエネルギー分布を求めた。この際には、(5)式に代わり

$$\frac{1}{\tau_t} = \int_0^{\infty} \frac{N_0(E)}{t(E)} \exp\left(-\frac{t}{t_0(E)}\right) dE + \frac{1}{\tau_{\infty}} \quad (6)$$

を用い、更に簡単のため積分の代わりに和を用い、

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_t} &= \sum_{i=1} \frac{N_0(E_i)}{t(E_i)} \exp\left(-\frac{t}{t_0(E_i)}\right) + \frac{1}{\tau_{\infty}} \\ \frac{1}{t_0(E_i)} &= 4fn \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \end{aligned} \quad (7)$$

としている。ここで、 f には、Ag, Cuそれぞれに対して、最大デバイ周波数である 4.5×10^{12} [s]と 7.2×10^{12} [s]をそれぞれ用い、 $n=10$ としている。ドルーデの自由電子モデルによる金属の誘電率 ϵ_F は、

$$\begin{aligned} \epsilon_F &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau_F} \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2 \tau_F^2}{1 + \omega^2 \tau_F^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau_F}{\omega(1 + \omega^2 \tau_F^2)} \end{aligned} \quad (8)$$

ω_p : バンド内プラズマ角周波数

τ_F : 電子の緩和時間

となる。実験により求められる誘電率 ϵ_m はAg, Au, Cu膜の場合は、波長632.8nmに対しては ϵ_F と等しいので(8)式より、電子の緩和時間の逆数は、

$$\begin{aligned} \epsilon_F = \epsilon_m &= \text{Re}(\epsilon_m) + i \text{Im}(\epsilon_m) \\ \frac{1}{\tau_F} &= \omega \frac{\text{Im}(\epsilon_m)}{1 - \text{Re}(\epsilon_m)} \end{aligned} \quad (9)$$

となり実験値より求められる。(7)式と(9)式をフィッティングすることにより欠陥消滅消滅に対する活性化エネルギーや欠陥の濃度分布を求めている。

本研究においても、Vandの理論を用いて光学定数の経時変化を解析する際にこの表式を用いる。

4-2 フッ化物膜上の銀膜の光学定数とその経時変化

4-2-1 はじめに

これまでに、金属薄膜が電子・光学デバイス分野で広く利用されていることは、幾度となく述べてきた。金属薄膜の表面凹凸は、表面増強ラマン散乱[9]、金属-絶縁体-金属トンネル接合の発光現象[10]など、表面・界面現象に重要な寄与をする。それ故、表面凹凸に関する実験的・理論的研究が盛んに行われている。[11, 12]

表面凹凸を金属薄膜上に作るための有力な方法として、 CaF_2 や MgF_2 等のフッ化物蒸着膜を下地膜とする手段がある。このような比較的大きな表面凹凸がある場合、金属膜の表面凹凸とATR信号の取り扱いには、大きく分けて2つの議論がある。

FontanaとPantelli[13]は、平坦なガラス基板の銀膜のATR信号から求めた金属薄膜の光学定数(d , ϵ_m)と、 CaF_2 蒸着膜上の銀膜の表面凹凸からの散乱光強度の角度分布から求めた1組の凹凸パラメータ δ , σ (δ :表面凹凸の振幅、 σ :横相関距離)を用いて、 CaF_2 蒸着膜上の銀膜のATR信号を説明する、という方法を用いている。この際、銀膜の誘電率は、光学的に平坦なガラス基板上に蒸着した銀膜の誘電率と同じであるとしている。

他方、幾つかの研究グループ[14-17]では、各界面は平坦であるとしてATR信号から、光学定数(d と ϵ_m)を求め、この d と ϵ_m を用いて、1組あるいは複数組の凹凸パラメータを用いて散乱光強度の角度分布を説明するという方法を用いている。どの方法が妥当であるかまだ結論は出ていないが、本研究は、後者の立場に立ち、光学定数を通してフッ化物膜上の銀膜の物性を探る。

4-2-2 実験及び解析

種々の膜厚のフッ化物膜(CaF_2 、 MgF_2 、 LiF)上に銀膜を蒸着し、蒸着中及び蒸着後のATR信号の観測を行う。ATR信号の解析には、真空-銀膜-フッ化物膜-BK-7ガラスプリズム構造に対する反射率 R を用いて行われる。

$$R = \left| \frac{r_{pf} + r_{fmv} \exp(-2\beta d)}{1 + r_{pf} r_{fmv} \exp(-2\beta d)} \right|^2$$

$$r_{fmv} = \frac{r_{fm} + r_{mv} \exp(-2\alpha h)}{1 + r_{fm} r_{mv} \exp(-2\alpha h)}$$

$$\alpha = (k_{||}^2 - \epsilon_f \omega^2 / c^2)^{1/2}$$

$$\beta = (k_{||}^2 - \epsilon_m \omega^2 / c^2)^{1/2}$$

ここで、添え字p、f、vはそれぞれプリズム、フッ化物膜、真空を示す。 r はTM偏光に対するフレネルの反射係数である。 ϵ_f と h はフッ化物膜の光学定数で ϵ_m と d は銀膜の

光学定数である。実験は、様々なフッ化物膜上にAg(純度:99.999%)を真空蒸着し、蒸着中及び蒸着後の光学定数を測定して進められる。

4-2-3 フッ化物膜上に蒸着したAg膜の光学定数

図4-2-1は、様々な膜厚の CaF_2 下地膜上の銀膜の膜厚 d に対する誘電率 ϵ_m の実部と虚部を示している。 CaF_2 膜厚の増加に伴い、臨界膜厚 d_c が厚くなることが分かる。そこで、図4-2-2にフッ化物膜厚 h に対する臨界膜厚 d_c を示す。 CaF_2 と LiF では、膜厚 h が増すと d_c が直線的に増加していることが分かる。これに対して、下地膜が MgF_2 の時には d_c はほとんど変化しないことが分かる。更に、図4-2-3に、蒸着中の質量膜厚に対して銀膜の充填率 Q を示す。 CaF_2 膜厚が厚い場合、同じ質量膜厚でも充填率 Q が小さいことが分かる。膜厚が薄く島状膜の場合は、真空とAgの微粒子が混在した膜となっているため充填率は小さくなる。ここでは、Ag膜が十分に厚いところでも、 CaF_2 膜厚が厚い場合には充填率が小さい。これより、 CaF_2 膜厚が厚い場合、銀膜を占める銀粒子の割合が小さいことが分かる。これは、 CaF_2 膜厚に比例して表面凹凸が増すために、 CaF_2 膜とAg膜が混じりあっている部分が増加していることを示している。Varnier達[17]は電子顕微鏡を用いたレプリカ法で、フッ化物膜の表面凹凸を測定している。彼らが測定した表面凹凸の凹凸振幅 δ をフッ化物膜厚に対して図4-2-4に示す。この図を見ると、フッ化物膜厚 h が0~80nmの範囲では、 CaF_2 膜厚に比例しての表面凹凸が大きくなることが分かる。これらのことから、膜成長初期段階では、金属原子は表面凹凸の谷を満たすように成長し、大きな表面凹凸上で銀膜を成長させた場合、表面凹凸の谷を埋めるまで金属膜は連続膜とならない。このため、図4-2-1、2で見られるように、銀膜の臨界膜厚が厚くなっていると考えられる。また、表面凹凸と銀膜の界面では、 CaF_2 とAgが混じりあっている。このため、 CaF_2 膜が厚くなり大きな表面凹凸が形成されると CaF_2 とAgが混じりあっている領域が大きくなり充填率も小さくなる。図4-2-4に見られるように、フッ化物の種類により形成される表面凹凸の凹凸振幅 δ が異なる。このため同じ膜厚の下地膜でも形成される表面凹凸の大きさは $\text{CaF}_2 > \text{LiF} > \text{MgF}_2$ の順となる。このため図4-2-2に示されるように、フッ化物の種類により、下地膜厚 h に対する臨界膜厚 d_c の変化が異なると考えられる。 MgF_2 の場合、膜厚を厚くしても形成される表面凹凸の大きさがほとんど変わらないために臨界膜厚も一定となっていると考えられる。又、膜厚 d が厚いところでの誘電率を見ると、 CaF_2 膜厚が厚くなるにつれて、 $\text{Re}(\epsilon_m)$ が小さくなり、 $\text{Im}(\epsilon_m)$ が大きくなることが分かる。これは、 CaF_2 膜厚が厚くなると共に、 CaF_2 膜とAg膜の界面での混合領域が増し、加えて表面凹凸も大きくなるため、 CaF_2 下地膜が無い場合に比べて電子密度は小さくなり、又、電子は強い散乱を受ける。このため、 $\text{Re}(\epsilon_m)$ が小さくなり、 $\text{Im}(\epsilon_m)$ が大きくなっていると考えられる。

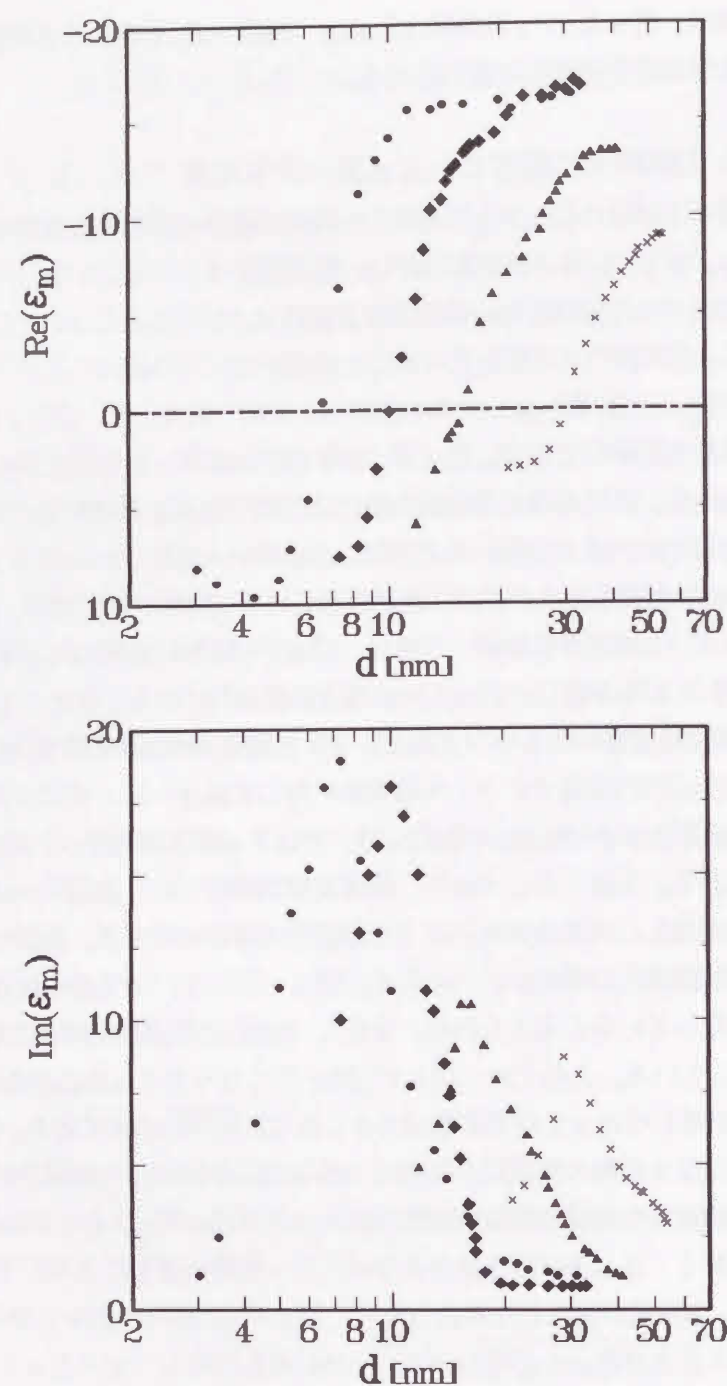


図4-2-1 CaF₂下地膜上の銀膜の誘電率の変化

	CaF ₂ 膜厚 [nm]		CaF ₂ 膜厚 [nm]
●	0.0	▲	34.0
◆	15.0	×	60.0

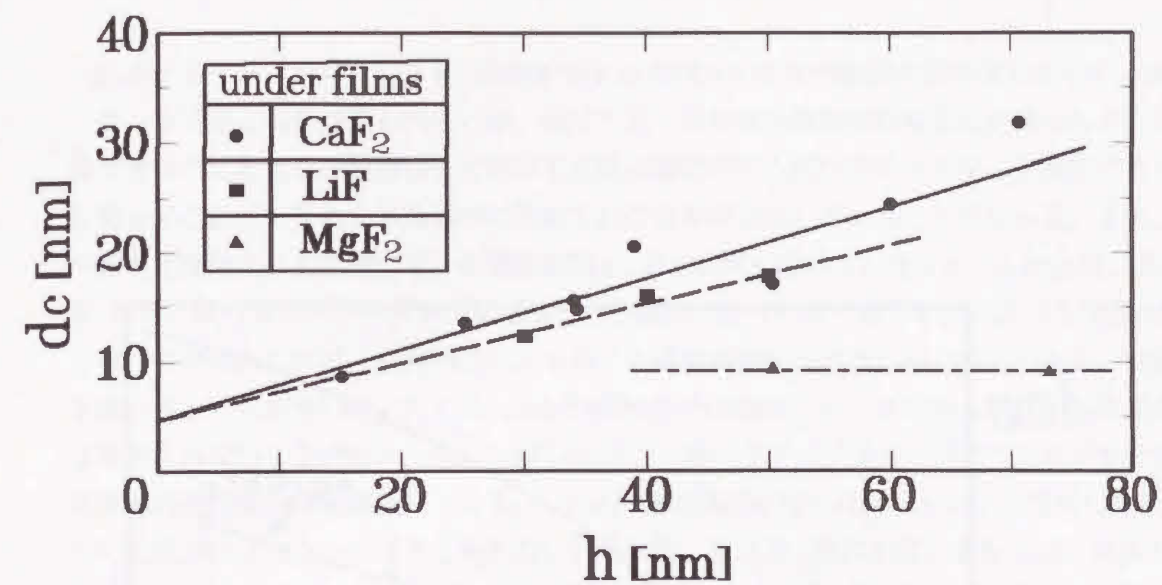


図4-2-2 臨界膜厚 d_c のフッ化物膜厚 h 依存性

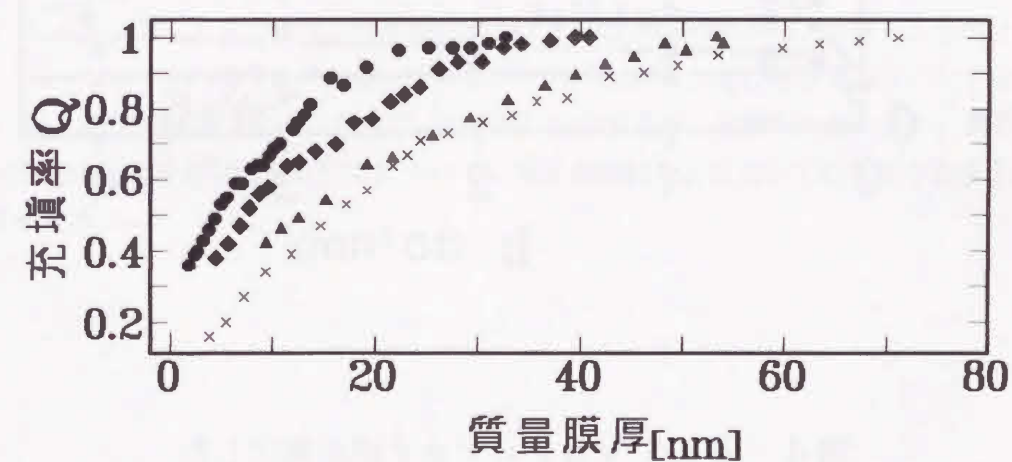


図4-2-3 質量膜厚に対する充填率の変化のCaF₂膜厚依存性

	CaF ₂ 膜厚 [nm]		CaF ₂ 膜厚 [nm]
●	0.0	▲	34.0
◆	15.0	×	60.0

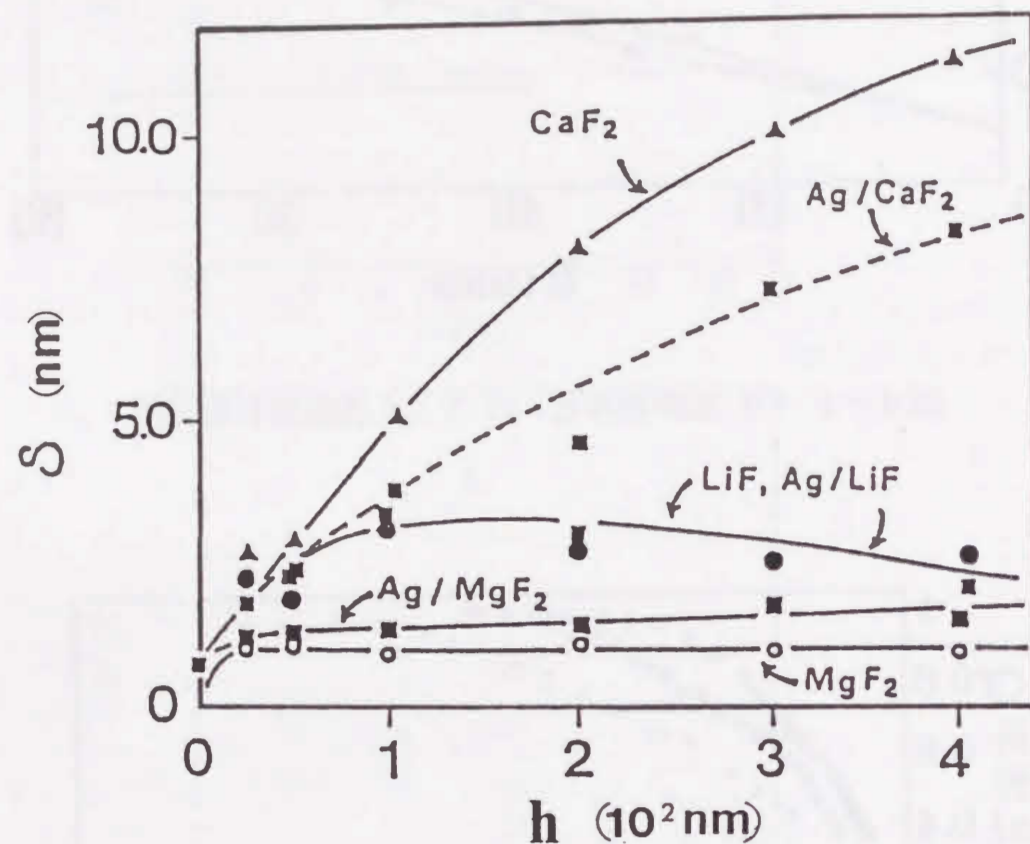


図4-2-4 Varnier達が測定した
フッ化物膜の表面凹凸振幅

4-2-4 フッ化物膜上に蒸着したAg膜の光学定数の経時変化

図4-2-5, 6に、 CaF_2 膜厚が15nmと34nmの時の銀膜の経時変化を示す。図4-2-5で殆ど変化が見られないが、図4-2-6には特徴的な経時変化が見られる。前節で述べたVandの理論[4]を用いて欠陥消滅に対する活性化エネルギーを計算すると0.93eVと0.99eVになり蒸着時に形成された欠陥が消滅していることが分かる。また、時間 t を無限大にした時の電子の緩和時間 τ_∞ は $1.686 \times 10^{-15}\text{s}$ となった。この値は、古味等[8]が、BK-7ガラスプリズム上に蒸着した銀膜の τ_∞ ($=1.0 \times 10^{-14}\text{s}$)に比べて非常に短くなっている。これは、表面凹凸により電子の運動が妨げられるためと考えられる。実験を続けると、 h が薄い時 ($h < 30\text{nm}$)、すなわち表面凹凸が小さい時、銀膜の経時変化は観測されないことがわかった。しかしながら、BK-7ガラスプリズムのように殆ど平坦な基板の上の経時変化は観測されている。フッ化物の膜厚が薄い時に、その上に蒸着した銀膜内に欠陥が存在しないとは考えられない。それ故、 CaF_2 膜厚が薄い場合には、銀膜内部の欠陥の消滅と同時に、 CaF_2 膜と銀膜の界面あるいは CaF_2 膜内で何らかの現象が起こっていると推測される。そして、 CaF_2 膜厚が薄い場合には、この現象が顕著になると考えられる。しかし、この現象は未解明であり、この分野での課題である。

4-2-5 まとめ

以上をまとめると、1) 3つのフッ化物膜上の銀膜の有効的な光学定数を測定した。2) CaF_2 や LiF の場合、その膜厚が増すと銀膜の臨界膜厚 d_c が増すことが分かった。3) MgF_2 の場合、その d_c は光学的に平坦な表面と殆ど同じであることが分かった。4) 銀膜の経時変化は、 CaF_2 の膜厚に依存するが、未解明な点もあり、銀原子とフッ化物の表面層の間の相互作用について、電子顕微鏡などを用いて微視的な調査をする必要がある。

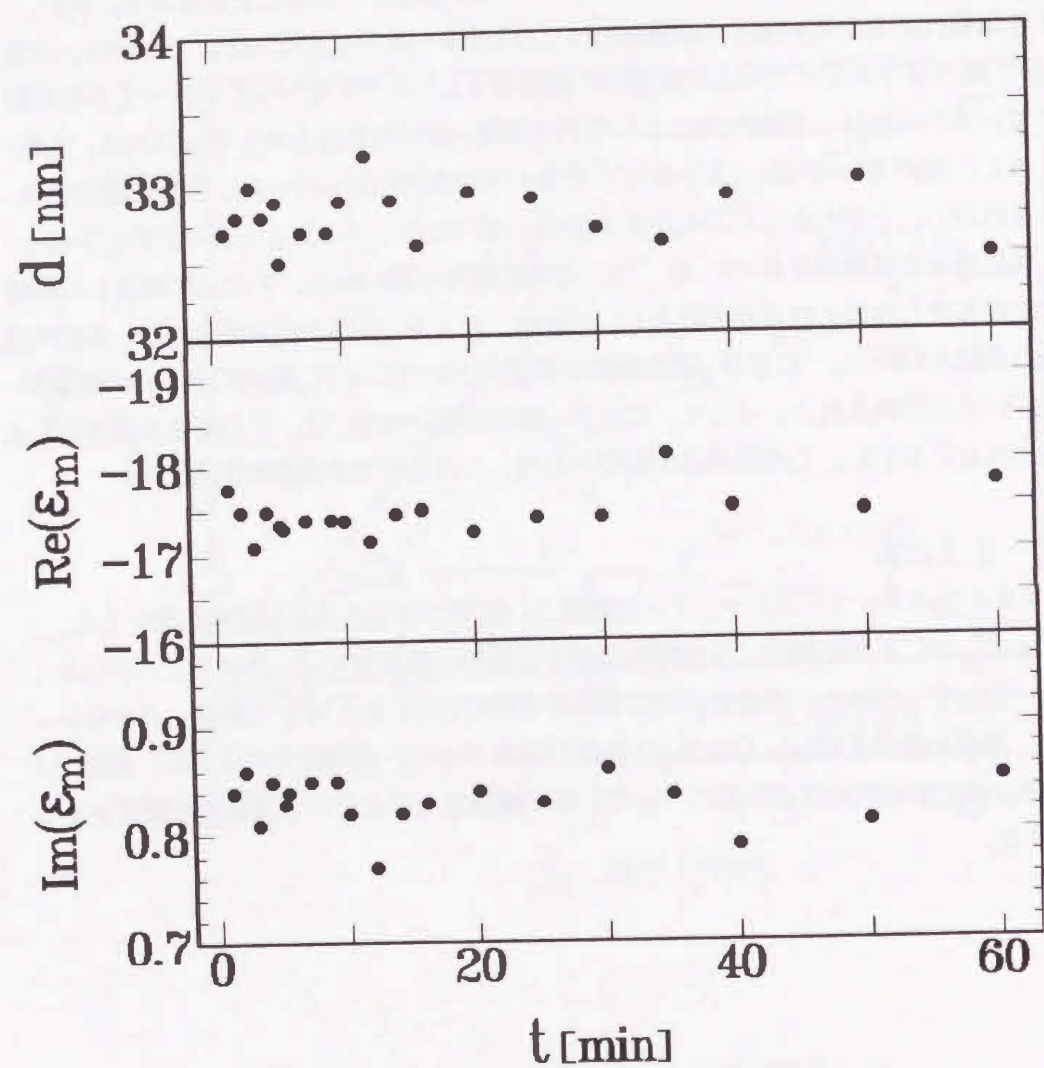


図4-2-5 銀膜の光学定数の経時変化
(CaF_2 : 15 nm)

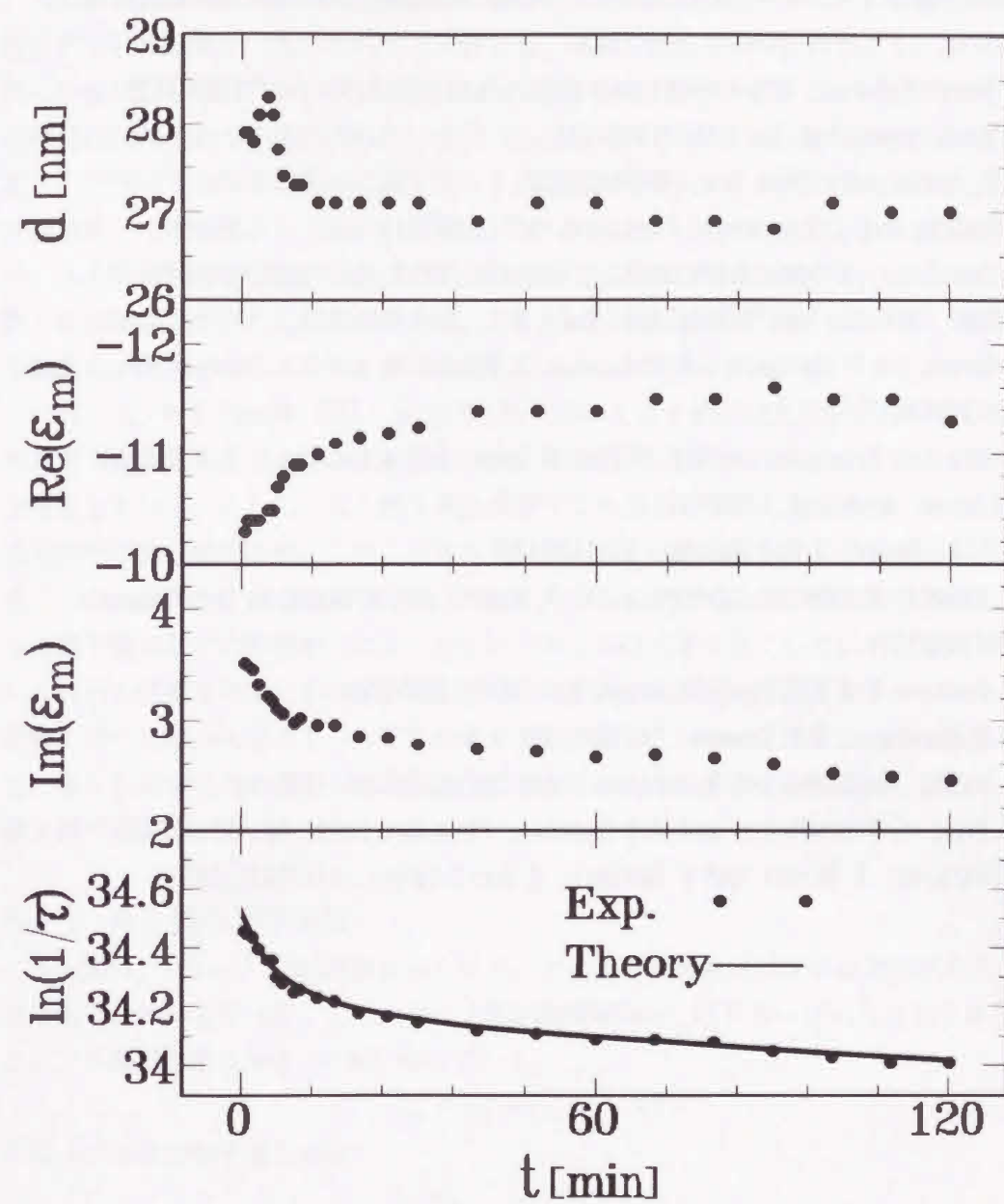


図4-2-6 銀膜の光学定数の経時変化
(CaF_2 : 34 nm)

参考文献

- [1] 薄膜 金原榮、藤原英夫著 (裳華房 東京 1979) .
- [2] 薄膜作製ハンドブック 応用物理学会、薄膜・表面物理分科会編 (共立出版 東京 1991) .
- [3] M. Yano, M. Fukui, M. Haraguchi and Y. Shintani, Surf. Sci. 227(1990)129.
- [4] V. Vand, Proc. Phys. Soc. A55(1943)222.
- [5] A. W. Overhayser, Phys. Rev. 90(1953)393.
- [6] M. doyama and J. S. Koehler, Phys. Rev. 127(1962)21.
- [7] F. Dworschak, K. Herschbach and J. S. Koehler, Phys. rev. 133(1964)A293.
- [8] S. Komi, M. Fukui and Y. Shintani, Surf. Sci. 237(1990)321.
- [9] P. Dawson, K. B. Alexander, J. Thompson, J. W. Hass III and T. L. Ferrell, Prys. Rev. B44(1991)6372.
- [10] Tunneling Spectriscopy D. L. Mills, M. Weber and B. Laks, ed. P. K. Hansma (Plenum, New York, 1982)121.
- [11] S. L. Al-Bader, J. Opt. Soc. Am. B7(1990)357.
- [12] G. Rasgni, F. Varnier, J. P. Palmari, N. Mayani and M. Rasigni, Opt. Commun. 46(1983)294.
- [13] E. Fontana and R. H. Pantell, Phys. Rev. B37(1988)93164.
- [14] D. L. Hornauer, Opt. Commun. 16(1976)76.
- [15] A. Hatta, S. Suzuki and W. Suetaka, Appl. Surf. Sci. 40(1989)9.
- [16] F. Yang, G. W. Bradberry and J. R. Sambles, Phys. Rev. Lett. 66(1991)2030.
- [17] F. Varnier, N. Mayani and G. Rasigni, J. Vac. Technol. A7(1989)1289.

5章 A1膜の光学定数に与える残留ガスの影響

5-1はじめに

A1は、安価で軽量かつ展性や延性に富むなど優れた特長を持つため、幅広い分野で利用されている。電子・光学デバイス分野でも、電極、配線や鏡等の材料とし、広く用いられている[1,2]。特に、A1蒸着膜で作られた鏡の真空紫外域(80~200nm)でのA1の反射率は約90%であり非常に優れている[3-5]。しかし、A1は、非常に反応性の高い金属であり、空気中では容易に表面に酸化膜A1O_xを形成する。この酸化膜は、しばしばトンネル接合素子の絶縁層として使われる[6]。このようにA1膜は、様々な分野で利用されている。A1膜を利用する際には表面の酸化等が与える影響の情報が不可欠であるために数々の実験研究がされている。例えば、J. S. Edmends達[5]は真空紫外域でのA1の反射率を測定し、酸素や水によるA1表面の酸化により、反射率が約35%低下することを報告している。又、R. W. Fane達[7]は、偏光解析法を用いてA1膜の複素屈折率の測定を行い、超高真空中で作製したA1膜の複素屈折率は、高真空中で作製したものより大きくなることを報告している。そして、A1膜を超高真空中で作製した後に大気や酸素に晒した時の複素屈折率の測定結果から、このことをA1膜の表面や内部の酸化によるものと説明している。しかしながら、A1の光学定数の真空圧力依存性や経時変化、超高真空中でも残留する水素や窒素などの影響がどのようなものであるかなど知られていないことも数多くある。

これらの情報を得るためには、A1膜の光学定数の動的変化を測定する必要があり3-2節で述べた超高真空のI-A TR装置が非常に適している。ここでは、この装置を用いて、様々な真空圧力の下で、蒸着中並びに蒸着後のA1の光学定数を測定し残留ガスの影響を調べる。

5-2 A1膜の光学定数

A1膜は、1.5eV(波長826nm)をピークに非常に大きなバンド間遷移があることは良く知られている[8-10]。このためA1膜の誘電率は ϵ_m はドルーデの自由電子寄与分 ϵ_F とバンド間遷移寄与分 ϵ_I の和になっている。

$$\epsilon_m = \epsilon_F + \epsilon_I \quad (1)$$

ドルーデの自由電子寄与分は

$$\begin{aligned} \epsilon_F &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau_F} \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2 \tau_F^2}{1 + \omega^2 \tau_F^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau_F}{\omega(1 + \omega^2 \tau_F^2)} \end{aligned} \quad (2)$$

ω_p : バンド内プラズマ角周波数

τ_F : 電子の緩和時間

D. Y. SmithとB. Segall [9]は、Alの誘電率の ω 依存性が図5-2-1の様になっていると考え、 ϵ_F と ϵ_I を分離する簡単な方法を示している。図5-2-1に見られるように、 $\text{Re}(\epsilon_I) = 0$ となる波長で $\text{Im}(\epsilon_I)$ は最大値をとり、又、 $\text{Re}(\epsilon_m) = \text{Re}(\epsilon_F)$ となるとする。 ϵ_m は実験より求まるので、 $\text{Im}(\epsilon_m)$ が極大値となる波長で $\text{Re}(\epsilon_m)$ と $\text{Re}(\epsilon_F)$ が等しくなるように ω_P と τ_F を決定すればよい。 ω_P と τ_F を(2)式に代入すると、 ϵ_F の ω 依存性を計算することができ、(1)式より ϵ_I を求めることができる。複数のバンド間遷移があれば、各々の周波数で同じことをすればよく、精度も向上する。

M. D. TillinとJ. R. Sambles [8]は、この方法を用いてAl膜の ω_P と τ_F を計算し、それぞれ $1.7 \times 10^{16} [\text{Hz}]$ と $0.25 \times 10^{-14} [\text{s}]$ という値を得ている。ここで、彼らの求めた波長625nmの光に対する誘電率 ϵ_m の自由電子寄与分 ϵ_F とバンド間遷移寄与分 ϵ_I を求めると、

	実部	虚部
ϵ_m	-36.31	12.77
ϵ_F	-30.22	4.13
ϵ_I	-6.09	8.64

となる。我々が用いる波長632.8nmの光に対しても $\text{Im}(\epsilon_m)$ の大部分はバンド間遷移寄与分であると考えられる。

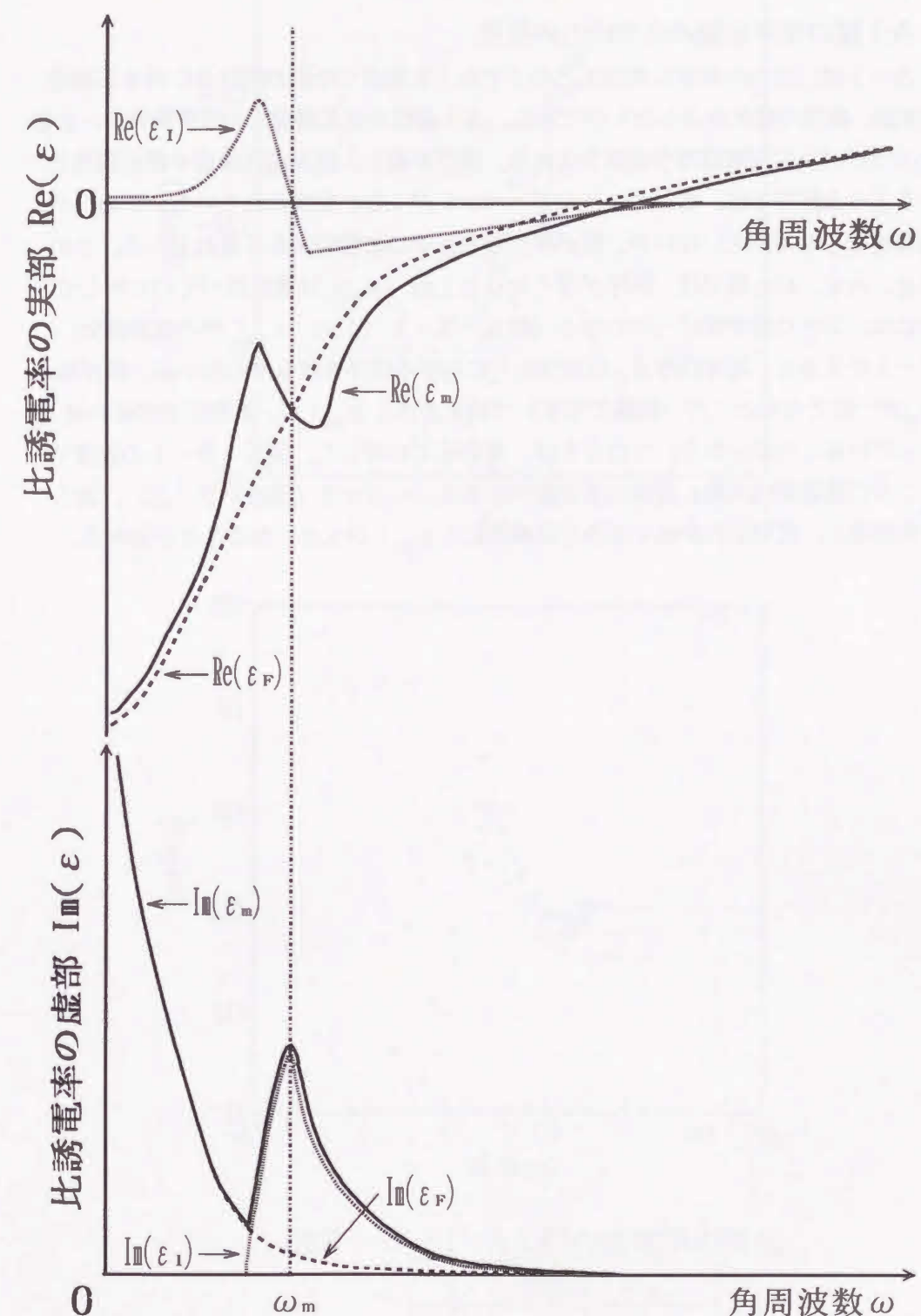


図5-2-1 Alの誘電率の ω 依存性 [9]

5-3 Al膜の光学定数の真空圧力依存性

図5-3-1は、3つの異なる真空圧力の下でAlを蒸着した際の膜厚 d に対する誘電率 ϵ_m の実部、虚部の変化を示したものである。Al薄膜の成長過程での誘電率は5-2節で示したようにバンド間遷移寄与分が含まれる。膜厚が薄く、膜が島状構造や網目構造となっているような膜厚では、電子のエネルギーバンドが十分に形成されていないため、バンド間遷移の寄与も現れていないが、膜が厚くなるとその影響が大きく現れている。このため、Ag, Au, Cu膜では、膜厚が厚くなると $\text{Im}(\epsilon_m)$ は零に近づくのに対してAlの場合には、大きな値でほぼ一定となる(図5-3-1($\text{Im}(\epsilon_m)$)中の破線部分)。図5-3-1を見ると、臨界膜厚 d_c の真空圧力に対する依存性は見られないが、膜が厚くなり、 ϵ_m が一定となるところ(破線で示す)での大きさ $|\epsilon_m|$ が、真空圧力が低いほど大きくなっていることが分かる。このことは、真空圧力に対して、図5-3-1の破線で示したところの誘電率の実部・虚部の値を図示するとよく分かる(図5-3-2)。図5-3-2を見ると、真空圧力が低くなると直線的に $|\epsilon_m|$ が大きくなることが分かる。

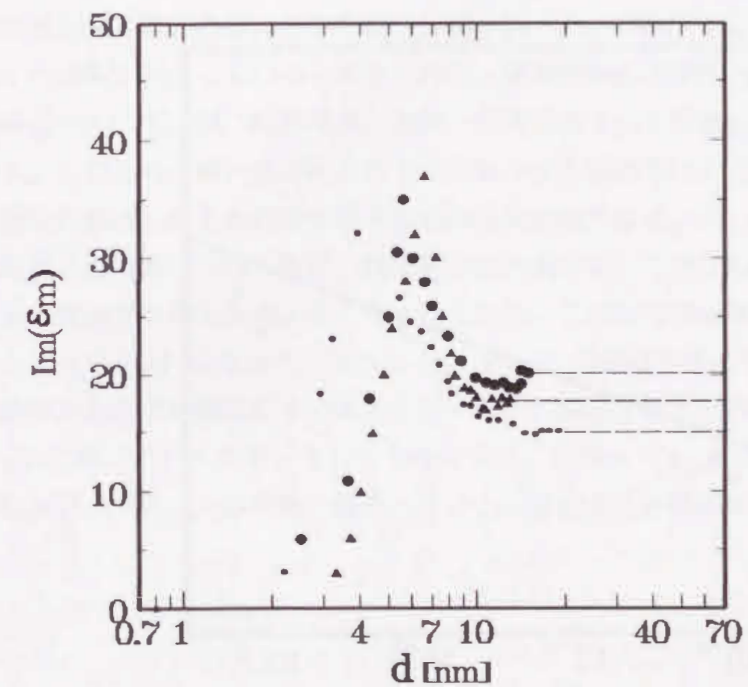
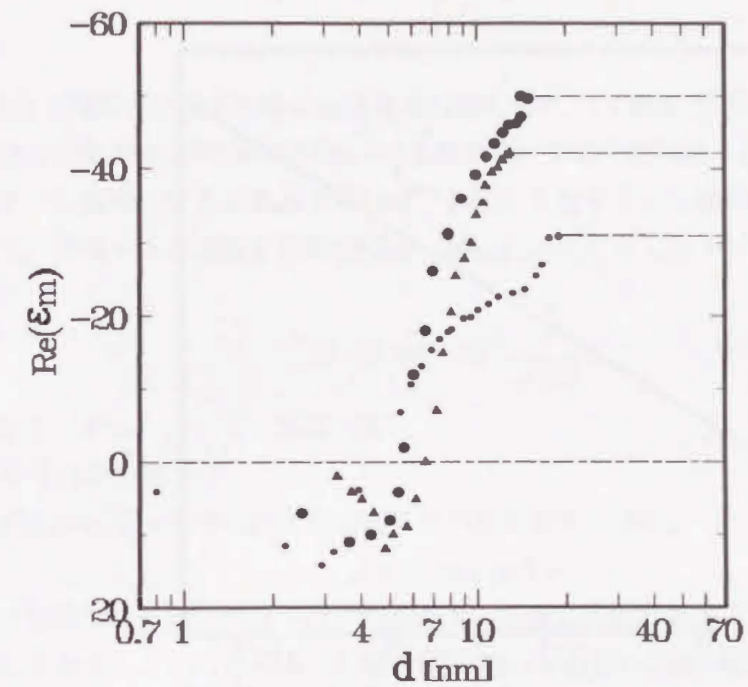


図5-3-1 Al膜の誘電率の変化

	真空度 [Pa]
●	1.06×10^{-3}
▲	7.45×10^{-5}
●	9.31×10^{-7}

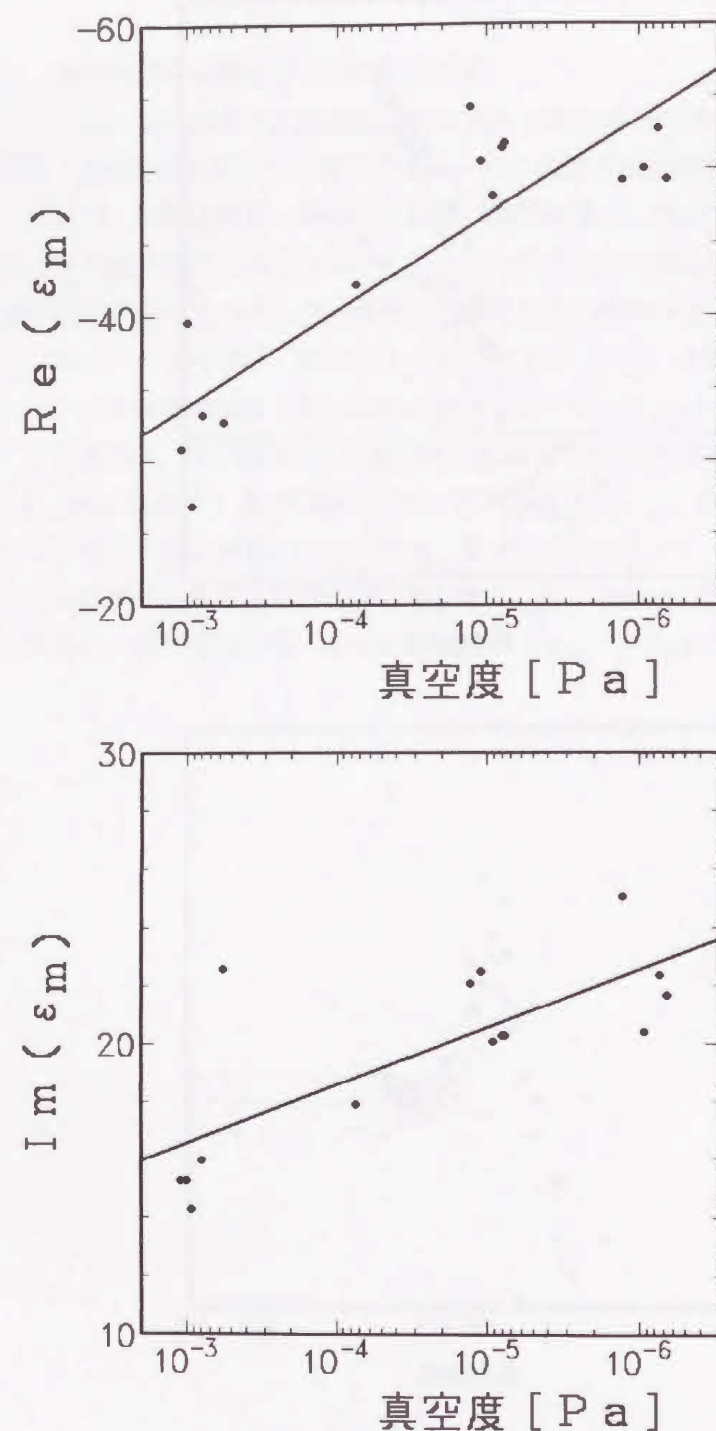


図5-3-2 Al膜の誘電率の真空圧力依存性

通常、蒸着で薄膜を作製する時の蒸着速度は数Å/sで、1～数原子層/sに相当する[11]。物質表面の原子の面密度は $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ であるから、1原子層/sは、蒸着分子が再蒸発することなくすべて基板上にとどまるとすれば、基板に入射する分子線の強度 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ 個/s}$ に相当する。ガス中から基板上に単位時間、単位面積当たり入射する分子数 J (個/s $\cdot\text{cm}^2$)は、

$$J = 2.64 \times 10^{20} \frac{P}{\sqrt{MT}}$$

P : 真空圧力 (Pa) T : 温度 (K)

M : ガス分子の分子量

となる。例えば、 $T = 300 \text{ K}$ で分子量32の酸素を考えると、

$$J = 2.70 \times 10^{18} P$$

となる。すなわち、 P が、 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ Pa}$ のとき、基板に入射する蒸着分子と残留ガス分子の数が等しくなる。このことから、 $1.06 \times 10^{-3} \text{ [Pa]}$ の時には蒸着中に既に残留ガスによるAl膜の汚染が起こっていると考えられる。又、 $7.45 \times 10^{-5} \text{ [Pa]}$ の場合でも、数十秒で基板は1原子層の吸着層で覆われる。このため、 $1.06 \times 10^{-3} \text{ [Pa]}$ の場合に比べて少ないものの、蒸着中にAlの汚染が起こっていると考えられる。膜形成時の真空圧力が高い場合、真空圧力が低い場合に比べて、膜は結晶粒界、欠陥、表面凹凸そして残留ガスとの化合物を多く含んでいる。このため、高い真空圧力の下で作製された膜内では、これらの構造欠陥により電子の運動が妨げられるため自由電子の緩和時間が短くなる。又、単位時間、単位面積当たり入射する残留ガスの分子数は、真空圧力に比例する。このため真空圧力が高い膜中には、Alと残留ガスの化合物が多く含まれている。このため自由電子の密度が減少する。そして、 $|\text{Re}(\epsilon_F)|$ は小さくなり、 $\text{Im}(\epsilon_F)$ の値は大きくなる[7, 8, 13]。また、欠陥や残留ガスとの化合物は電子のエネルギーバンド構造を乱すため、 $|\text{Re}(\epsilon_I)|$ や $\text{Im}(\epsilon_I)$ の値は小さくなる。そして全体として、 $|\text{Re}(\epsilon_m)|$ や $\text{Im}(\epsilon_m)$ の値は小さくなる[7, 8, 13]。このため、図5-3-1, 2のような結果が得られたと考えられる。

5-4 Al膜の光学定数の経時変化

次に、3つの異なる真空度 ($9.31 \times 10^{-4} \text{Pa}$, $1.33 \times 10^{-5} \text{Pa}$, $6.90 \times 10^{-7} \text{Pa}$) での光学定数の経時変化を示す (図5-4-1 (a), (b), (c))。 $9.31 \times 10^{-4} \text{Pa}$ の場合、 d が僅かに時間と共に増加し、 $\text{Re}(\epsilon_m)$ や $\text{Im}(\epsilon_m)$ が時間共に僅かに減少するのが分かる。又、 $1.33 \times 10^{-5} \text{Pa}$ の場合、同様の変化が、より大きく起こっているのが分かる。しかし、 $6.90 \times 10^{-7} \text{Pa}$ では、ほとんど変化が見られない。蒸着後の経時変化には、蒸着の際に形成された欠陥の消滅が代表的であるが、この時には、膜厚の減少が観測される。しかし、 $9.31 \times 10^{-4} \text{Pa}$ や $1.33 \times 10^{-5} \text{Pa}$ で観測した経時変化では、膜厚は徐々に厚くなっている。そこで、この結果を、チャンパー内に残留するガスによるAl膜表面の汚染と考えた。

この結果と、Al膜表面の酸化現象を結び付けるため、超高真空中で、Al蒸着後、チャンパー内に酸素を入れ、その時の光学定数の変化を調べた。結果を図5-4-2に示す。この結果は、図5-2-3で見られた経時変化と同様の傾向を示している。図5-4-1 (b) で示された結果を次の4つの仮定を用いて酸化膜の膜厚 h を計算し図5-4-3に示す。

- 1) プリズム/Al/AlO_x/真空の4層構造となっている。
- 2) Alの膜厚は表面の酸化によって変わらない。
- 3) AlとAlO_xは均質で等方性な媒質である。
- 4) AlO_xの誘電率は3.1である。

これを見ると、酸素導入直後から、酸化膜の膜厚が直線的に増加するのが分かる。他のグループでも同様の結果が得られている [7, 14, 15]。図5-4-1の結果を考察すると、 $9.31 \times 10^{-4} \text{Pa}$ の場合は、蒸着中に既にAlの酸化が起きているために蒸着直後でも誘電率の大きさ $|\epsilon_m|$ が小さくなっており、蒸着後にはあまり酸化が進まないために経時変化には大きな変化が見られないと考えられる。又、 $6.90 \times 10^{-7} \text{Pa}$ の場合は、残留ガス分子が1原子層基板を覆うためには数十分の時間が必要である。このため、蒸着中並びに蒸着後でも酸化が起ころらず $|\epsilon_m|$ は大きな値のまま一定に保たれている。

これまでの議論で、図5-4-1の変化は、酸素によるAl膜の酸化としてきた。ここで、これを確認するために、 $5.16 \times 10^{-5} \text{Pa}$ でのチャンパー内の残留ガスを質量分析計 (SM-800 Spectrum Scientific) を用いて調べた。結果を図5-4-4に示す。これより、残留ガスの殆どが水素で、その他に水、炭化水素、窒素が僅かに残っていることが分かる。そこで、水素と窒素がAl膜の光学定数に与える影響を調べた。結果を図5-4-5, 6に示す。これを見るとAl膜は水素とは全く反応しないが、窒素とは酸素と同様に反応することが分かる。又、Alは水により簡単に酸化されることはよく知られている。しかし、Alと窒素の反応性は酸素との反応性に比べると非常に小さい [16-19]。また残留量も少ないために図5-3-4の変化は、その殆どが水による酸化であると言える。

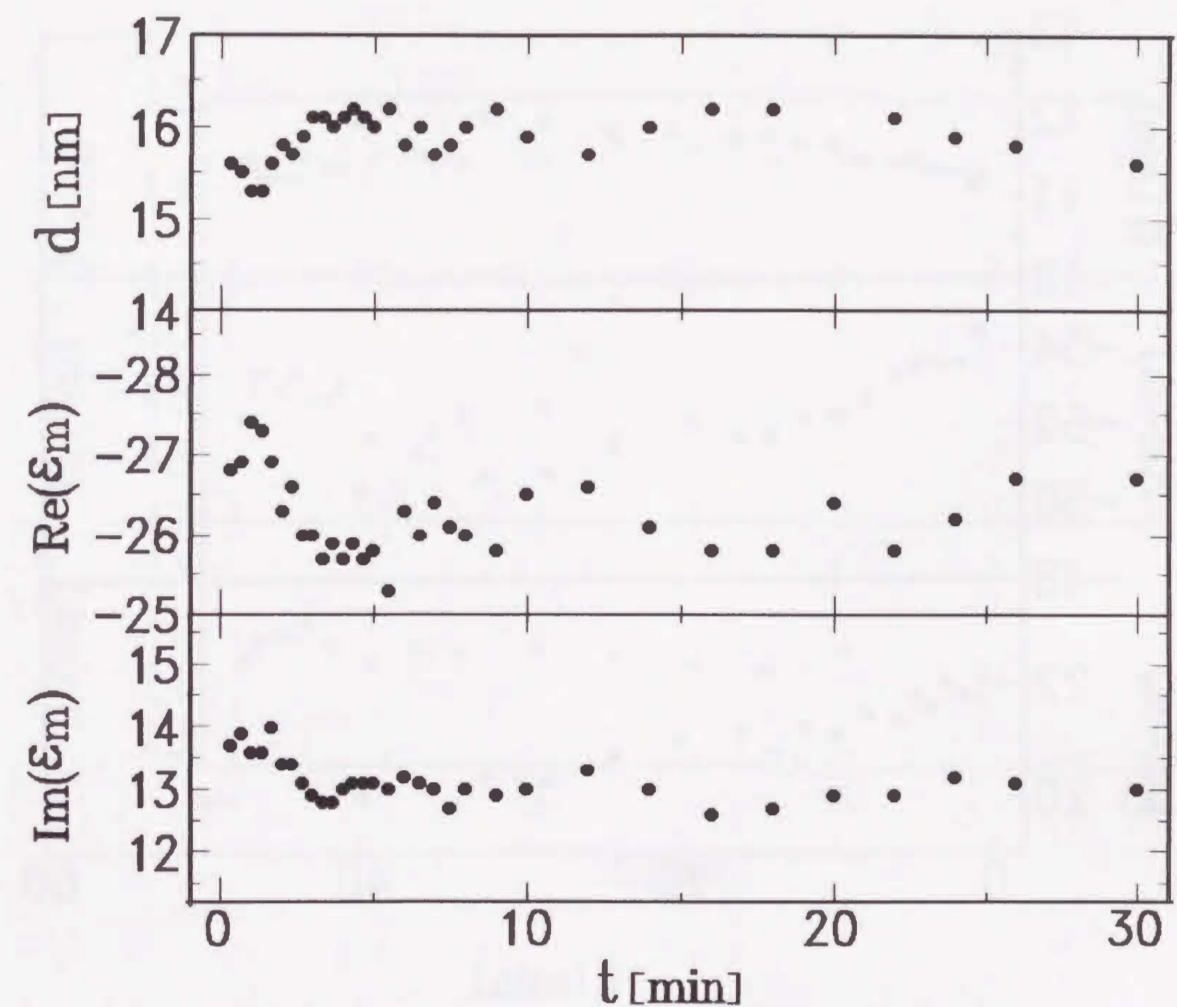


図5-4-1 (a) Al膜の光学定数の経時変化
($9.31 \times 10^{-4} \text{Pa}$)

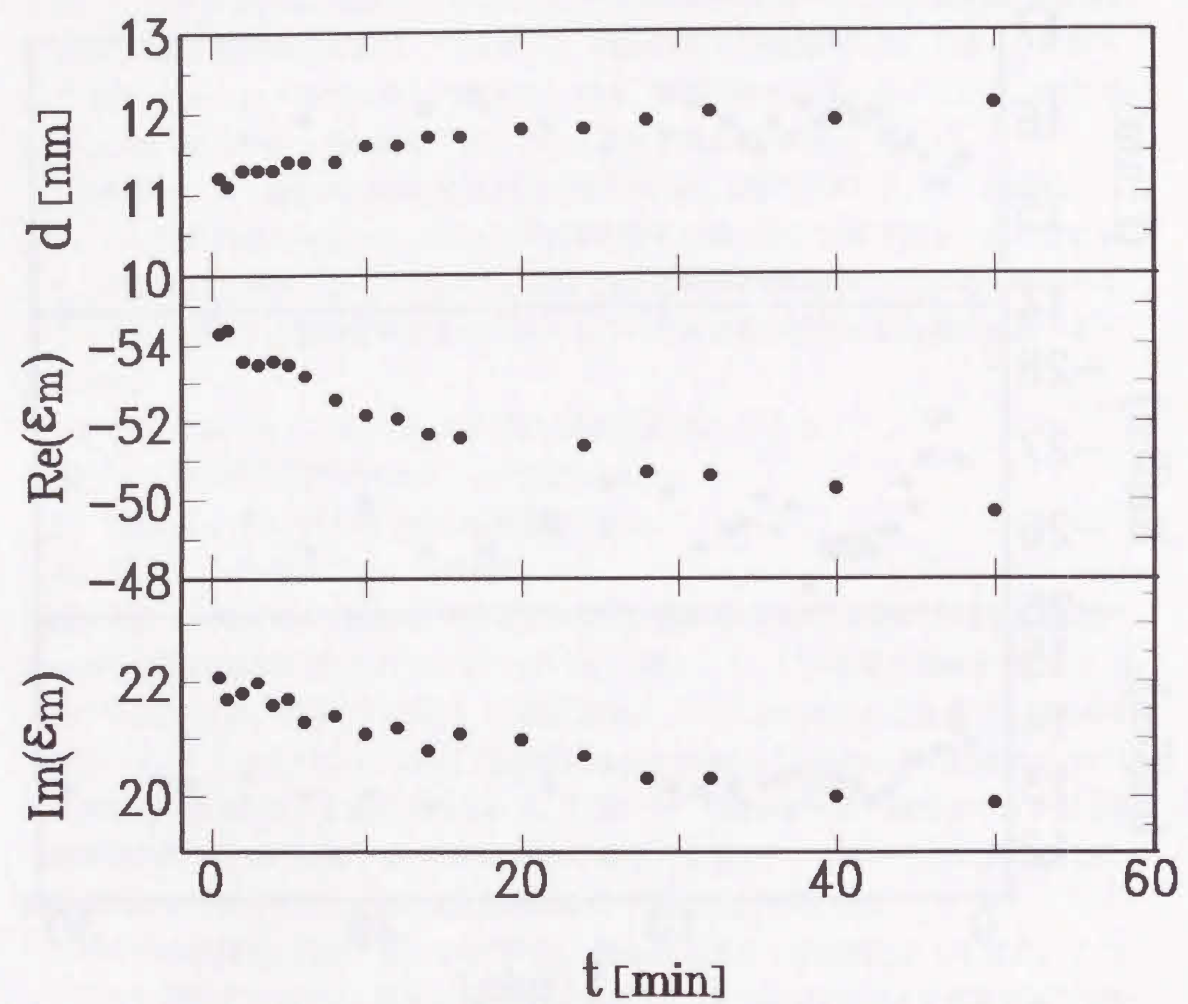


図5-4-1(b) Al膜の光学定数の経時変化
($1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$)

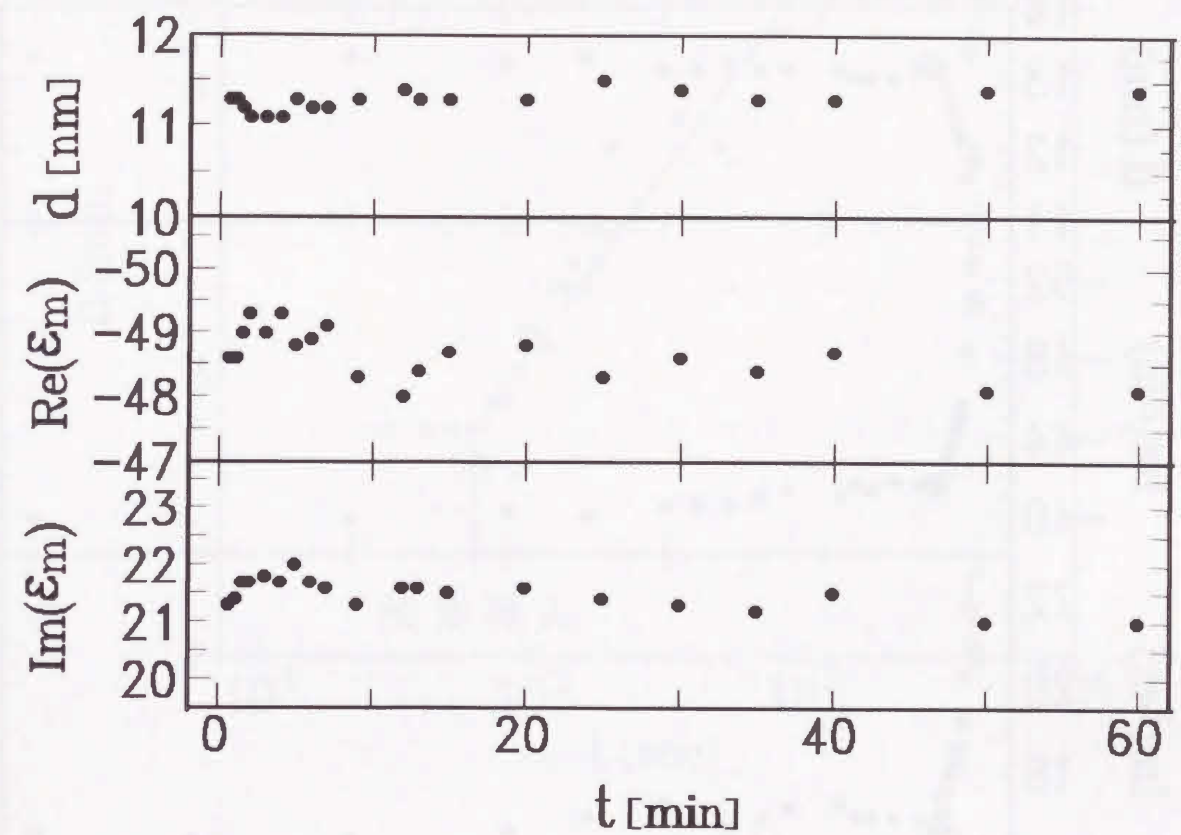


図5-4-1(c) Al膜の光学定数の経時変化
($6.90 \times 10^{-7} \text{ Pa}$)

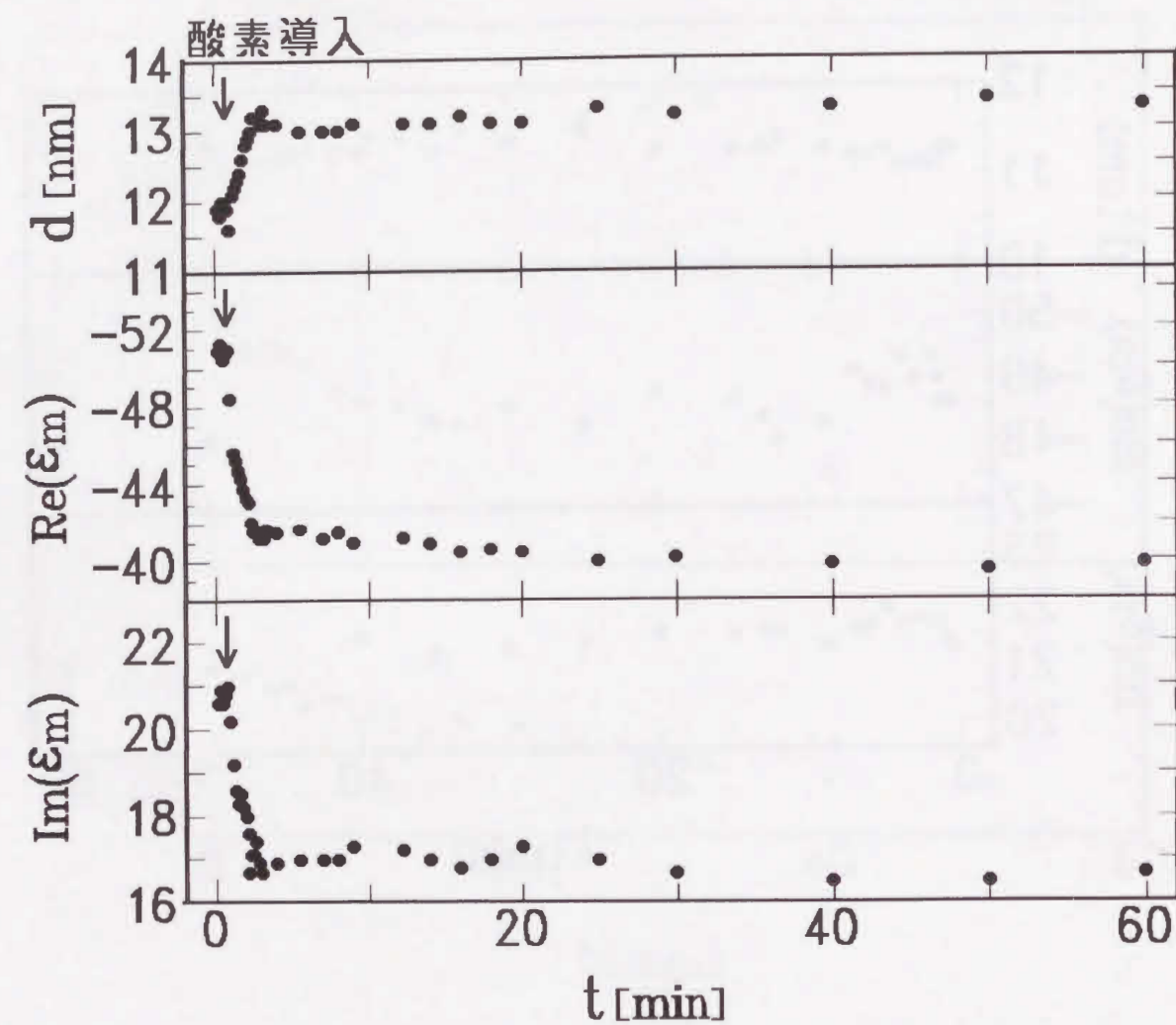


図5-4-2 蒸着後チャンバー内に酸素を入れた時の
Al膜の光学定数の変化

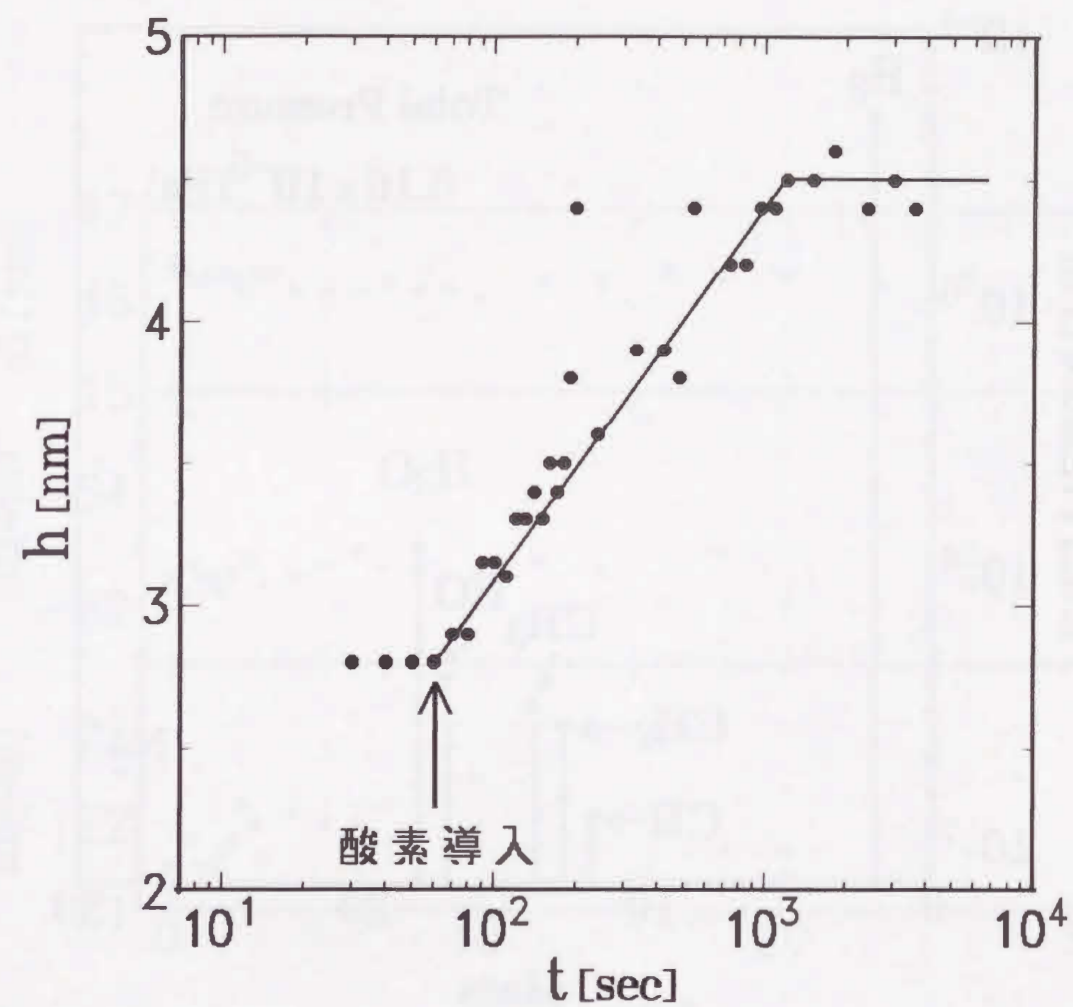


図5-4-3 酸素導入による酸化膜の膜厚の変化

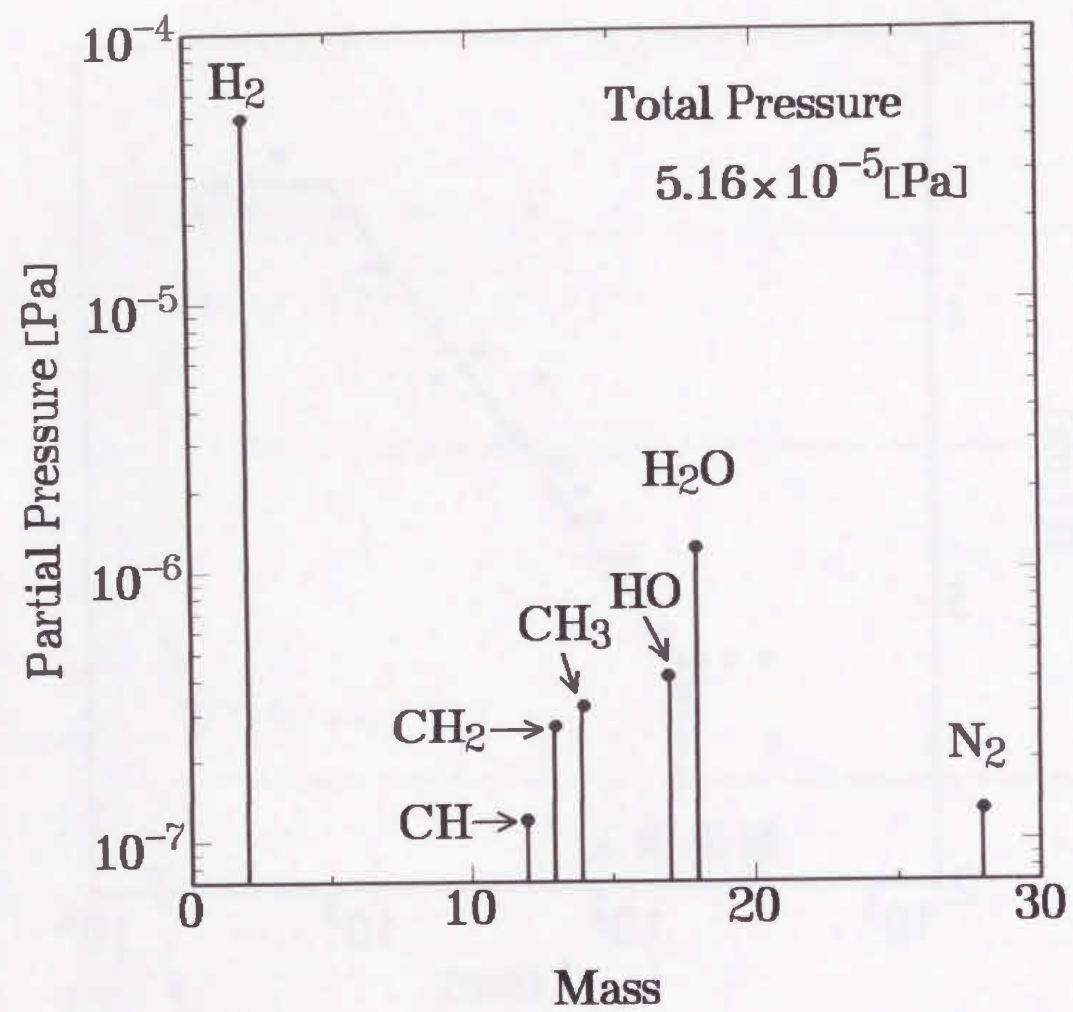


図5-4-4 残留ガスのマスペクトル

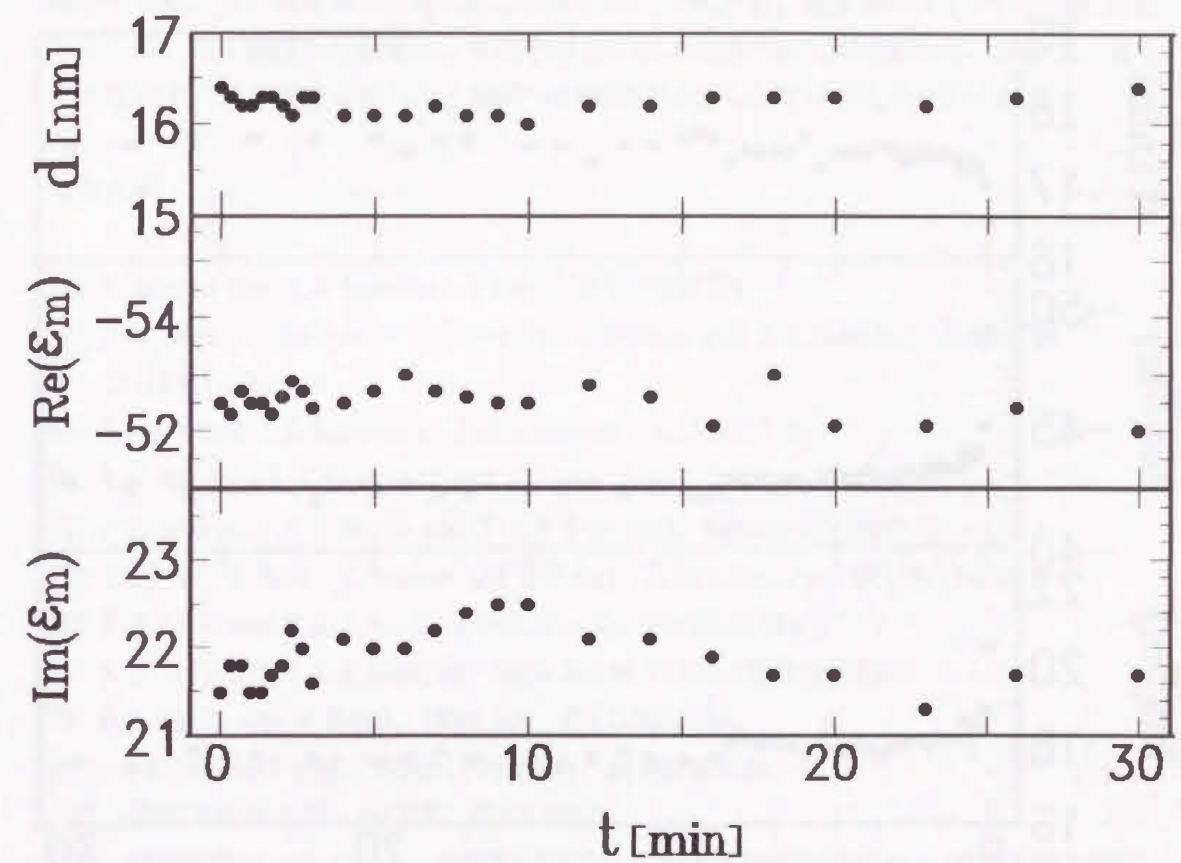


図5-4-5 蒸着後チャンバー内に水素を入れた時の
A1膜の光学定数の変化

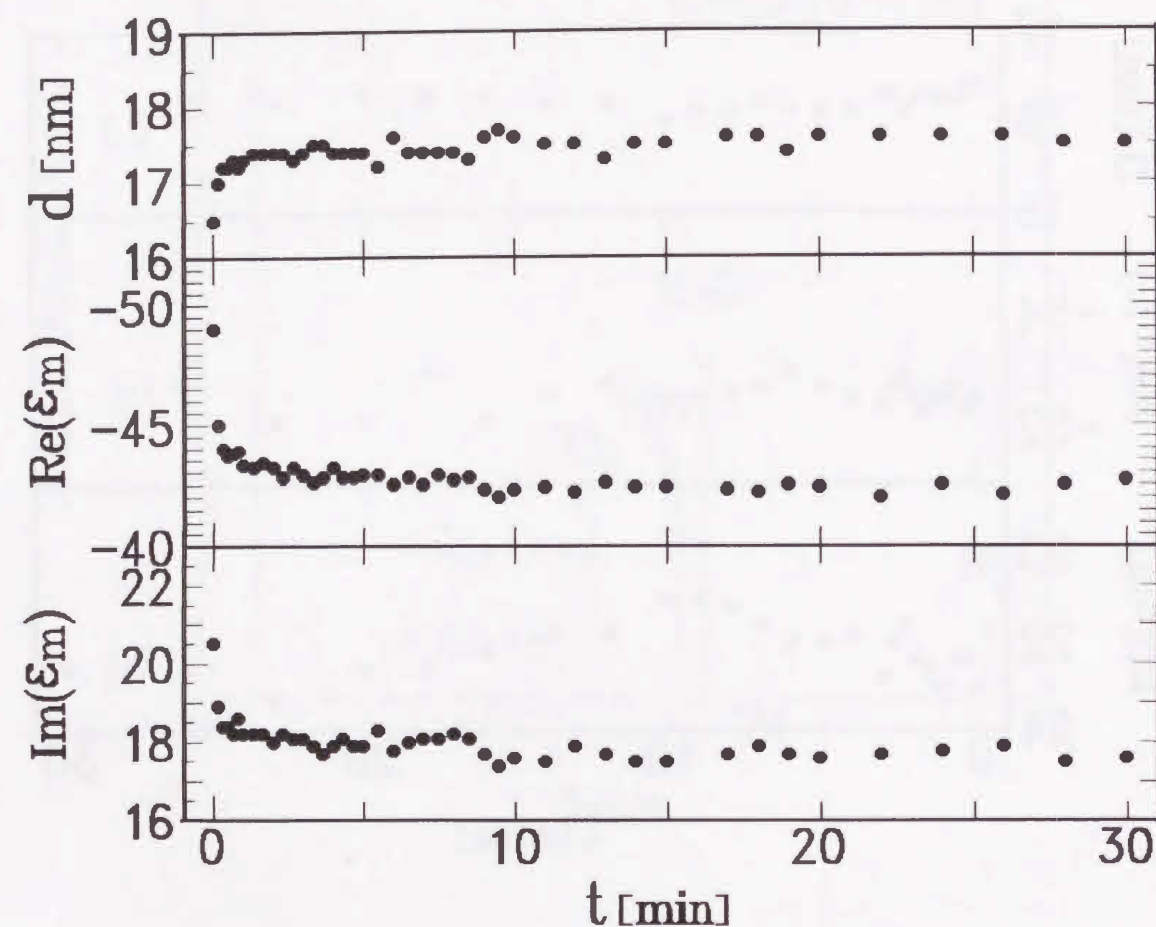


図5-4-6 蒸着後チャンバー内に窒素を入れた時の
Al膜の光学定数の変化

5-5 まとめ

以上のように、様々な真空圧力の下でAlの光学定数を測定し、それがチャンバー内の残留ガスにより大きな影響を受けることが分かった。すなわち、Al膜は、 10^{-4} Pa以上の真空圧力では、蒸着中に既に酸化が起こり、 10^{-5} Pa~ 10^{-6} Paでさえ、蒸着後、徐々に酸化される。それ故、残留ガスの影響を受けないようにするには、 10^{-7} Pa以下の超高真空が必要である。又、残留ガスとしては、水素、水、炭化水素、窒素等がチャンバー内に残留している。Al薄膜への影響は、その中でも水による酸化が支配的である。水素は、最も残留量の多いガスであるが、Al薄膜への影響はほとんどないことが分かった。

参考文献

- [1] P. Dawson and J. R. Sambles, J. Phys. D20(1987)776.
- [2] I. R. Tamm, P. Dawson, M. P. Connolly, S. H. Raza and H. S. Gambles, J. Mod. Opt. 38(1991)1593.
- [3] G. Hass and J. E. Waylonis, J. Opt. Soc. Am. 51(1961)719.
- [4] R. P. Madden, L. R. Canfield and G. Hass, J. Opt. Soc. Am. 53(1963)620.
- [5] J. S. Edmonds, C. N. Malde and S. J. B. Corrigan, Vacuum 40(1990)471.
- [6] Y. Hirao, Y. Naoi, Y. Nagano and M. Fukui, J. Opt. Soc. Jpn. 60(1991)4366.
- [7] R. W. Fane and W. E. J. Neal, J. Opt. Soc. Am. 60(1970)790.
- [8] M. D. Tillin and J. R. Sambles, Thin Solid Films 167(1988)73.
- [9] D. Y. Smith and B. Segal, Phys. Rev. B34(1986)5191.
- [10] N. W. Ashcroft and K. Sturm, Phys. Rev. B3(1971)1898.
- [11] 薄膜 吉田貞史著 (培風館 東京 1992) .
- [12] 薄膜作製ハンドブック、応用物理学会、薄膜・表面物理分科会 (共立出版 東京 1991) .
- [13] J. H. Halford, F. K. Chin and J. E. Norman, J. Opt. Soc. Am. 63(1973)786.
- [14] Wm. H. Kruger and S. R. Pollack, Surf. Sci. 30(1972)263.
- [15] Wm. H. Kruger and S. R. Pollack, Surf. Sci. 30(1972)280.
- [16] F. D. Ricardson and J. H. E. Jaffee, J. Iron Steel Inst. 160(1948)261.
- [17] J. Pearson and U. Ende, J. Iron Steel Inst. 175(1953)52.
- [18] W. W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc. 103(1956)209.
- [19] P. Sthapitanonda and J. L. Margrave, J. Phys. Chem. 60(1956)628.

6章 低温基板上に蒸着した金属膜の光学定数

6-1 はじめに

基板温度は、薄膜を作製する上で、蒸着速度、真空圧力と並び、非常に重要なパラメータの1つである。A. G. MathewsonとH. P. Myers [1]は、低温基板上に蒸着したAl膜の光吸収測定を行い通常1.5 eV付近に見られるバンド間遷移によるピークが小さくなることを報告している。又、O. HunderiとH. P. Myers [2]は同様の測定を低温基板上に蒸着したAg膜に対して行ったところ、異常吸収ピークが2.4 eV付近に見られることを報告している。この2.4 eV付近の異常ピークは、膜のアニーリングにより消滅することから、彼らは、低温基板上に蒸着した銀膜の構造は、バルクの銀膜の誘電率に近い値を持つ結晶領域と、それとはかなり異なった誘電率を持つ乱れた領域（結晶粒界）が混ざりあっていると考えた。また、E. V. Albano達 [3]は、低温基板上に蒸着した銀膜に吸着されたピリジンから非常に大きな表面増強ラマン散乱（SERS）信号を観測している。金属膜に欠陥や、表面凹凸が存在した場合、ピリジンを吸着できる面積が増すために大きなSERS信号が得られる。それ故、低温基板上に蒸着した銀膜は、非常に多孔質であるとしている。この他にも、低温基板上に蒸着した金属膜の構造や特徴について多くの興味深い報告がされている [4-8]。この様に、低温基板上に蒸着した金属膜の構造や特徴は、室温基板上に蒸着されたものとは大きく異なる。しかしながら、低温基板上での金属膜の成長過程やアニーリング過程での光学定数の変化等の動的変化を伴う観測例はほとんどない。そこで、本研究では、超高真空のI-ATR装置を用いて、低温基板上での金属膜の構造や物性の解明を行う。

6-2 低温基板上に蒸着した金属膜の誘電率

図6-2-1 (a), (b), (c), (d)に、それぞれAg, Au, Cu, Alを低温基板上に蒸着した時の誘電率の膜厚に対する変化を示す。参考のために、室温基板上での結果を同時に示す。これを見ると、いずれの金属でも低温基板上に蒸着すると、その臨界膜厚が、室温基板上に蒸着した時と比べて厚くなっている。このことは、低温基板上では、蒸発源より飛来してきた原子の基板上での表面運動が妨げられ、島の凝集合体が妨げられるためであり、このような膜は非常に大きな表面凹凸を持ち、又、多数の欠陥が膜内に形成されていると考えられる。このことは、誘電率の大きさからからも分かる。Ag, Au, Cu薄膜の場合、室温基板上の値に比べて $|\text{Re}(\epsilon_m)|$ は小さく $\text{Im}(\epsilon_m)$ は大きくなっている。これは、表面凹凸や欠陥により自由電子の運動が妨げられ、強い散乱を受けの自由電子の緩和時間が短くなるためである [2]。又、Al薄膜の場合は、これに加えて、電子のエネルギーバンド構造が乱れバンド間遷移寄与分 $|\epsilon_I|$ が小さくなる。波長632.8 nmの光に対しては、自由電子寄与分 $\text{Im}(\epsilon_F)$ より、バンド間遷移寄与分 $\text{Im}(\epsilon_I)$ が大きいいため、Al膜の誘電率の虚部 $\text{Im}(\epsilon_m)$ は $\text{Im}(\epsilon_I)$ の影響を大きく受ける。そのため

全体として、 $|\text{Re}(\epsilon_m)|$ 、 $\text{Im}(\epsilon_m)$ 共に小さくなっていると考えられる [9, 10]。

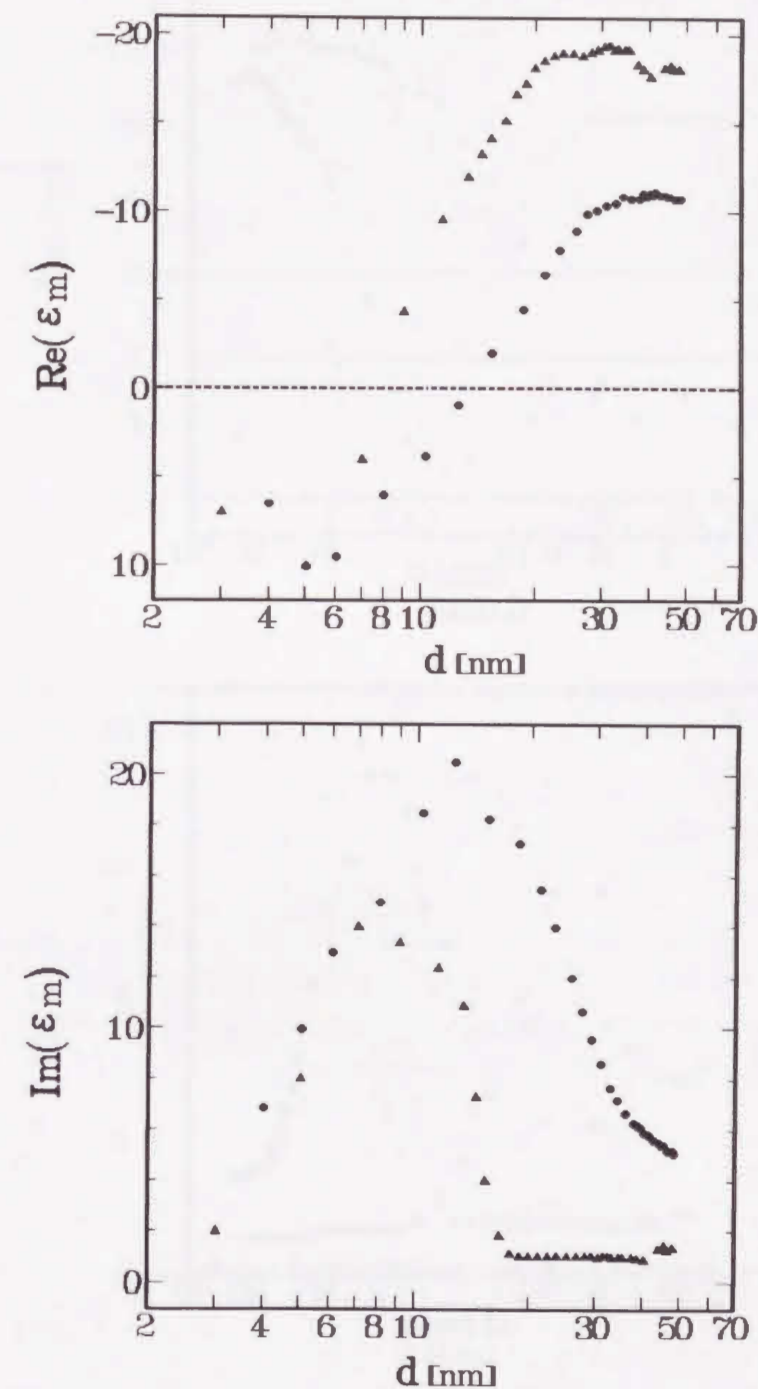


図6-2-1 (a) 低温基板上に蒸着したAg膜の光学定数

	基板温度 [K]
▲	292
●	96

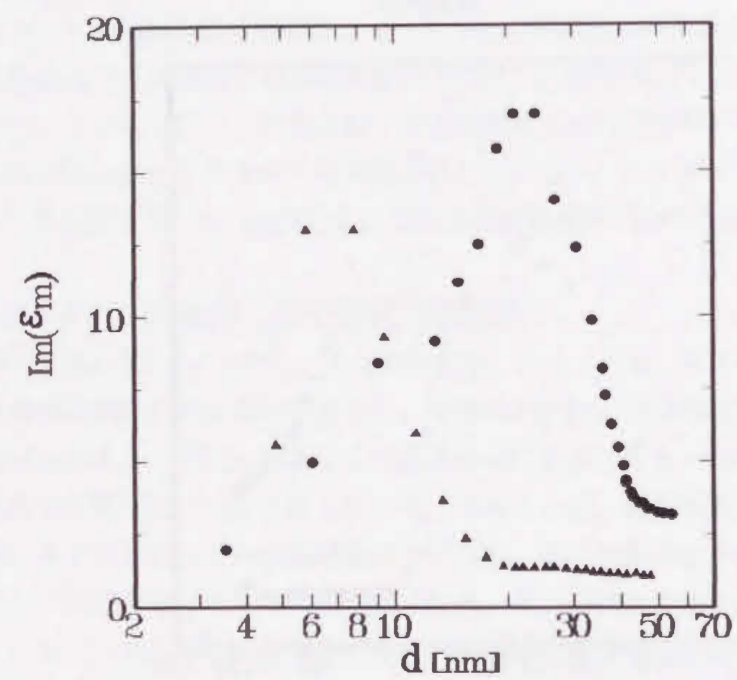
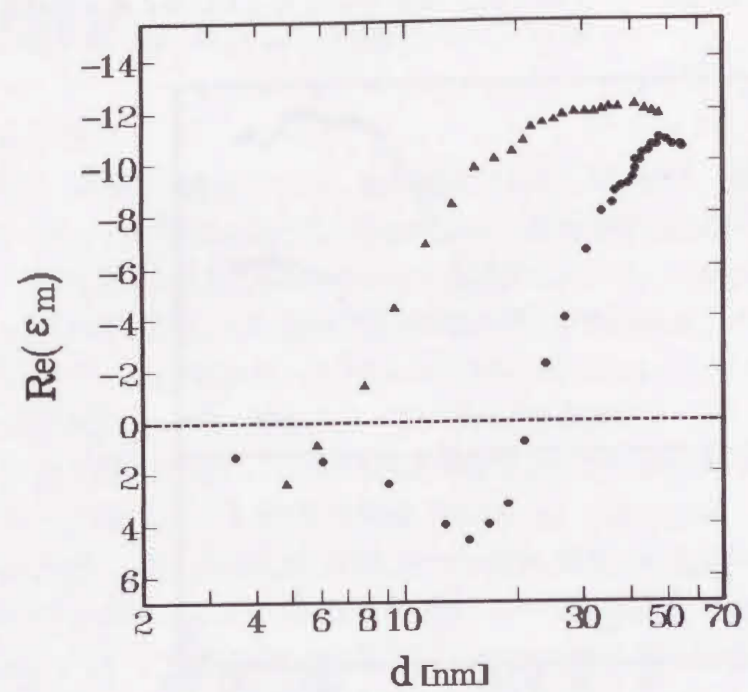


図6-2-1 (b) 低温基板上に蒸着したAu膜の光学定数

	基板温度 [K]
▲	301
●	86.8

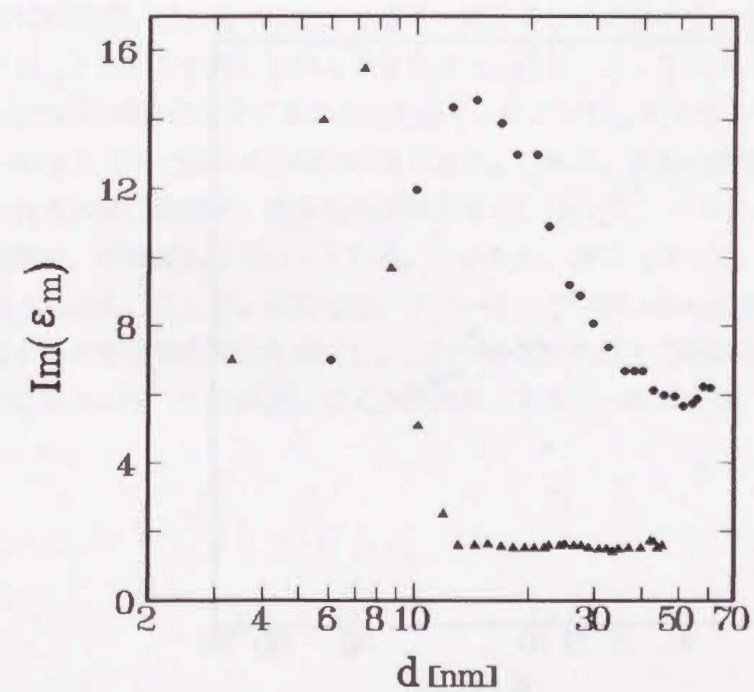
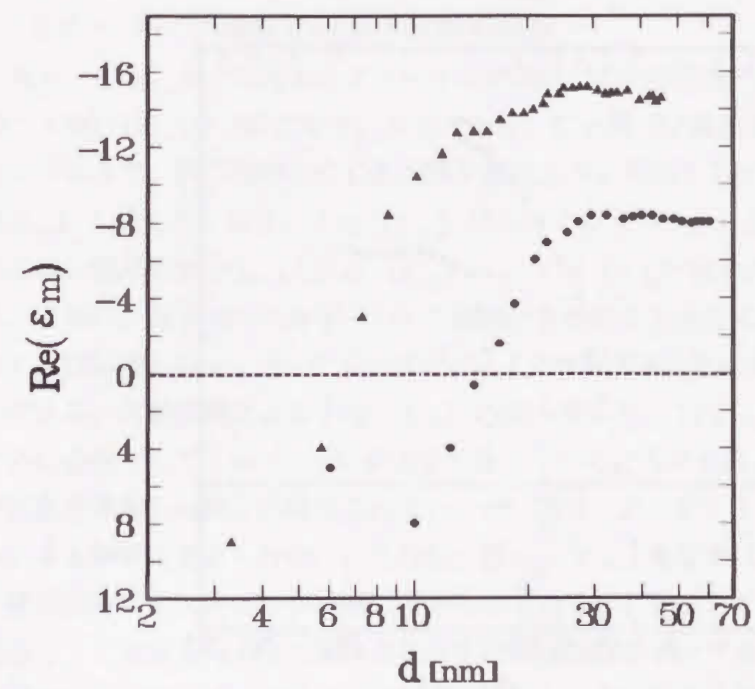


図6-2-1 (c) 低温基板上に蒸着したCu膜の光学定数

	基板温度 [K]
▲	297
●	86.9

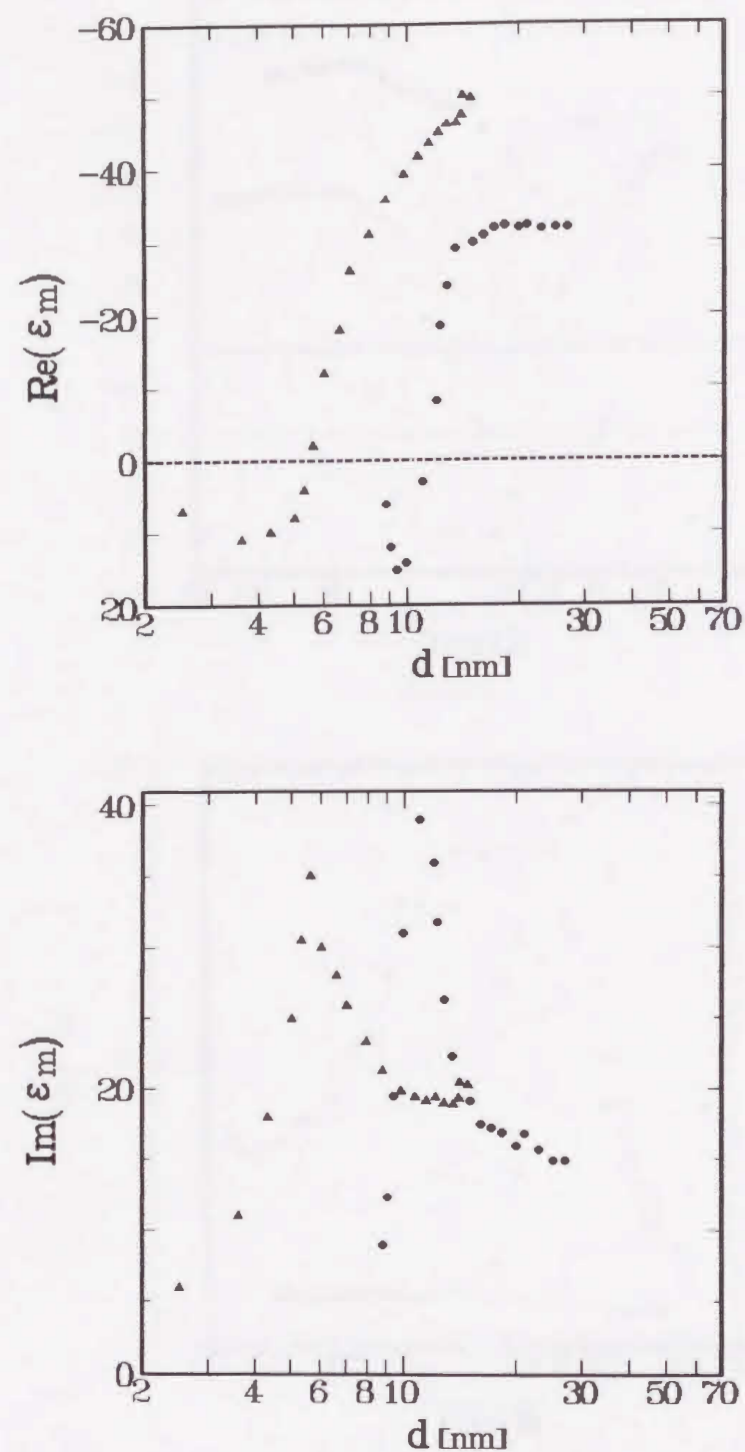


図6-2-1 (d) 低温基板上に蒸着したAlの光学定数

	基板温度 [K]
▲	303
●	80

6-3 アニール過程での光学定数の変化

Ag, Au, Cu, Alに対するアニール過程での光学定数の変化を、それぞれ、図6-3-1 (a), (b), (c), (d)に示す。Ag, Au, Cu膜では基板温度の上昇に伴い膜のアニールにより、膜作製時に生じた欠陥が温度と共に消滅するために、膜厚が減少し、 $|\text{Re}(\epsilon_m)|$ は大きくなり、 $\text{Im}(\epsilon_m)$ は小さくなっている。又、Al膜の場合には、温度上昇に伴い膜厚が減少し、 $|\text{Re}(\epsilon_m)|$ 、 $\text{Im}(\epsilon_m)$ 共に大きくなっていることが分かる。これは、電子のエネルギーバンド構造に乱れにより小さくなっていた誘電率 ϵ_m へのバンド間遷移寄与分 ϵ_I が、アニールによる欠陥や表面凹凸の消滅に伴い増加しているためである。欠陥消滅による $\text{Im}(\epsilon_F)$ の減少量より、 $\text{Im}(\epsilon_I)$ の増加量の方が大きいために全体として $\text{Im}(\epsilon_m)$ が大きくなっていると考えられる。尚、これらの結果は、再び基板を冷却した際には観測されないこと(図6-3-2)から基板の熱膨率の温度依存性による影響は考えられない。それ故、図6-3-1の結果は、膜のアニールにより、膜形成時に生じた欠陥が消滅によるものであることを示している。又、図6-3-1を見ると、光学定数の変化の始まる温度や終わる温度がサンプルにより多少異なっていることが分かる。例えば、膜厚 d に着目してみると、Ag膜やAl膜では、約100Kから徐々に膜厚が薄くなり室温迄変化が続いているのに対して、Au膜では約180K～約240Kの間で、Cu膜では約160K～約240Kの間でそれぞれ膜厚が薄くなっている。このことは同じ金属においても見られる。図6-3-3にアニール速度が4.93K/minの時の銀膜の光学定数の変化を示す。ここでは、約100K～約130Kと約200K～約260Kで膜厚 d の減少が見られる。これは、金属の種類や膜の作製条件により形成される欠陥の種類や、濃度分布が異なる[11-15]。アニール温度により消滅する欠陥の種類や、消滅過程は異なっている。このため、図6-3-1, 3のような結果が得れたと考えられる。そこで、次節では、アニール中幾つかの温度で基板温度を固定し、時間に対する光学定数の変化を測定し、これから求めた電子の緩和時間の逆数とVandの理論[16]を用いて、欠陥消滅に対する活性化エネルギーを求める。

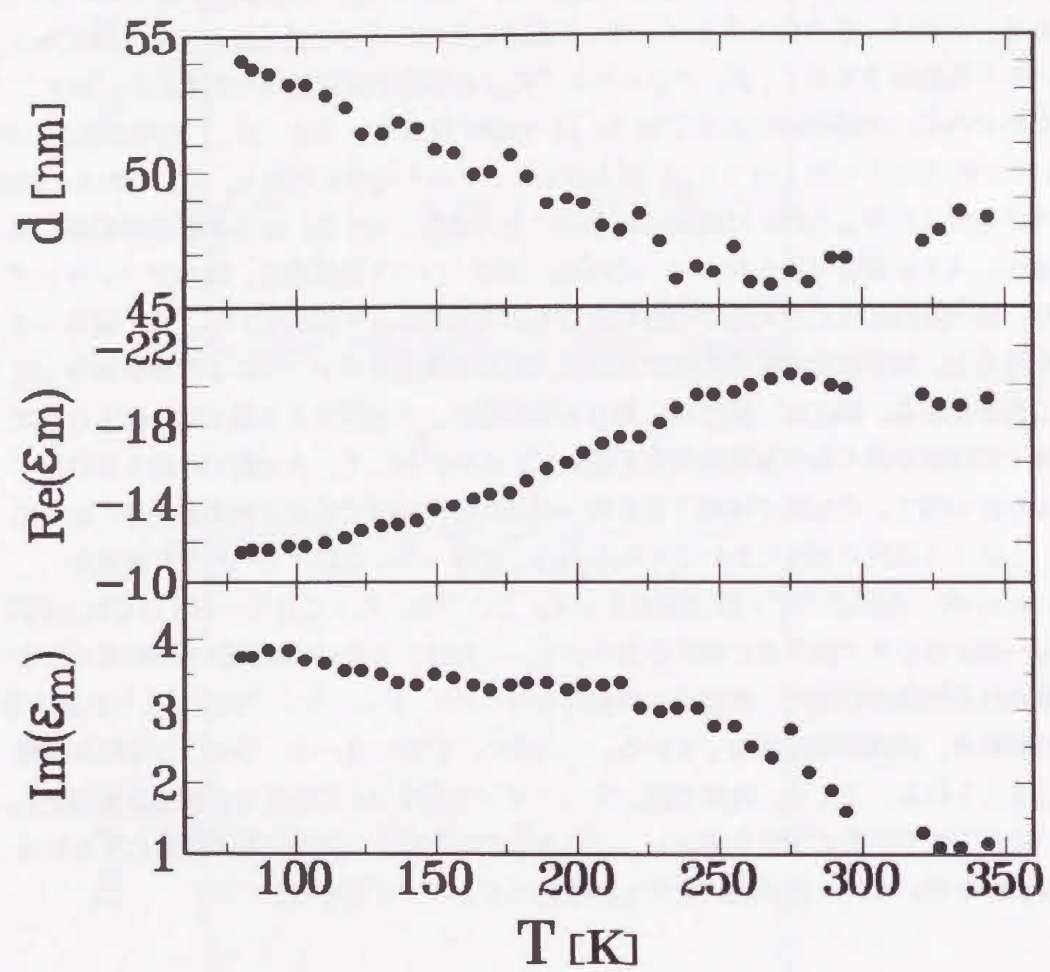


図6-3-1 (a) アニール過程でのAg膜の光学定数の変化
(真空圧力 1.2×10^{-7} Pa、蒸着速度0.30nm/sec、平均アニール速度1.15K/min)

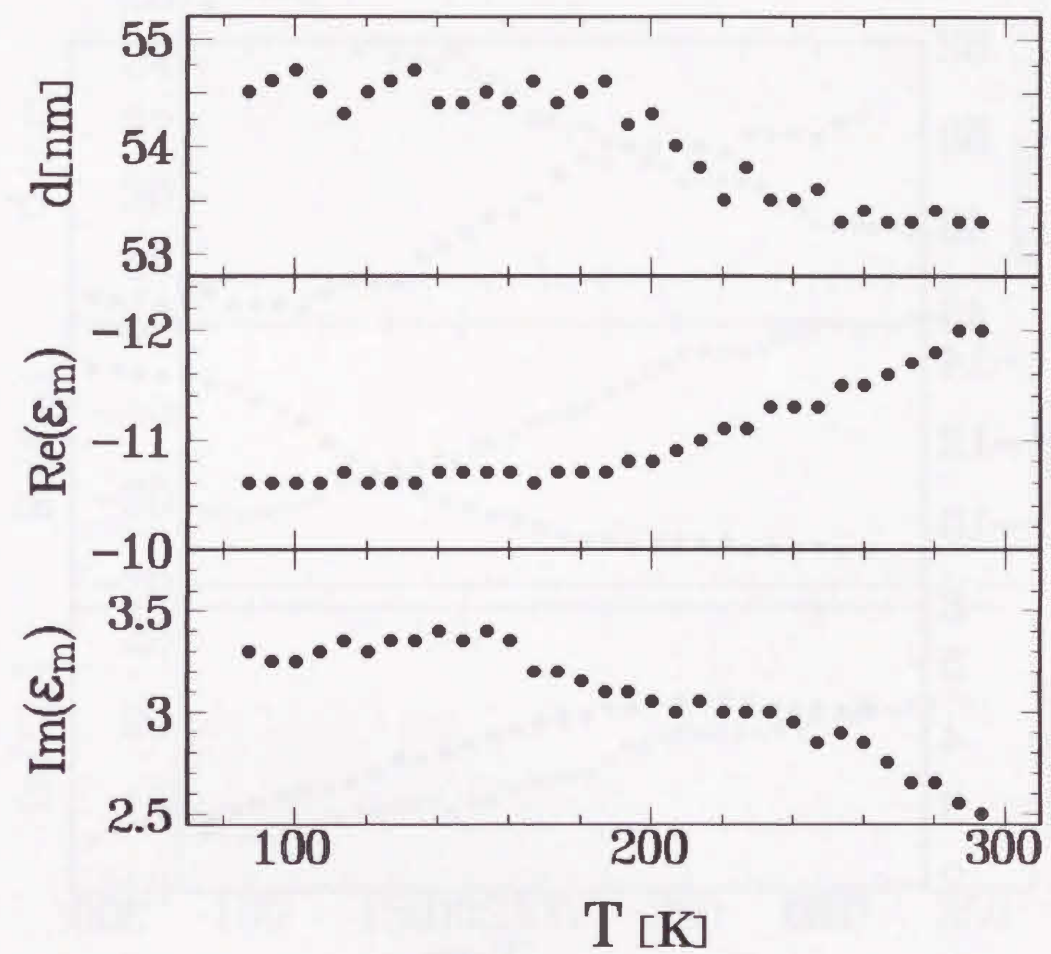


図6-3-1 (b) アニール過程でのAu膜の光学定数の変化
(真空圧力 7.6×10^{-8} Pa、蒸着速度0.18nm/sec、平均アニール速度6.44K/min)

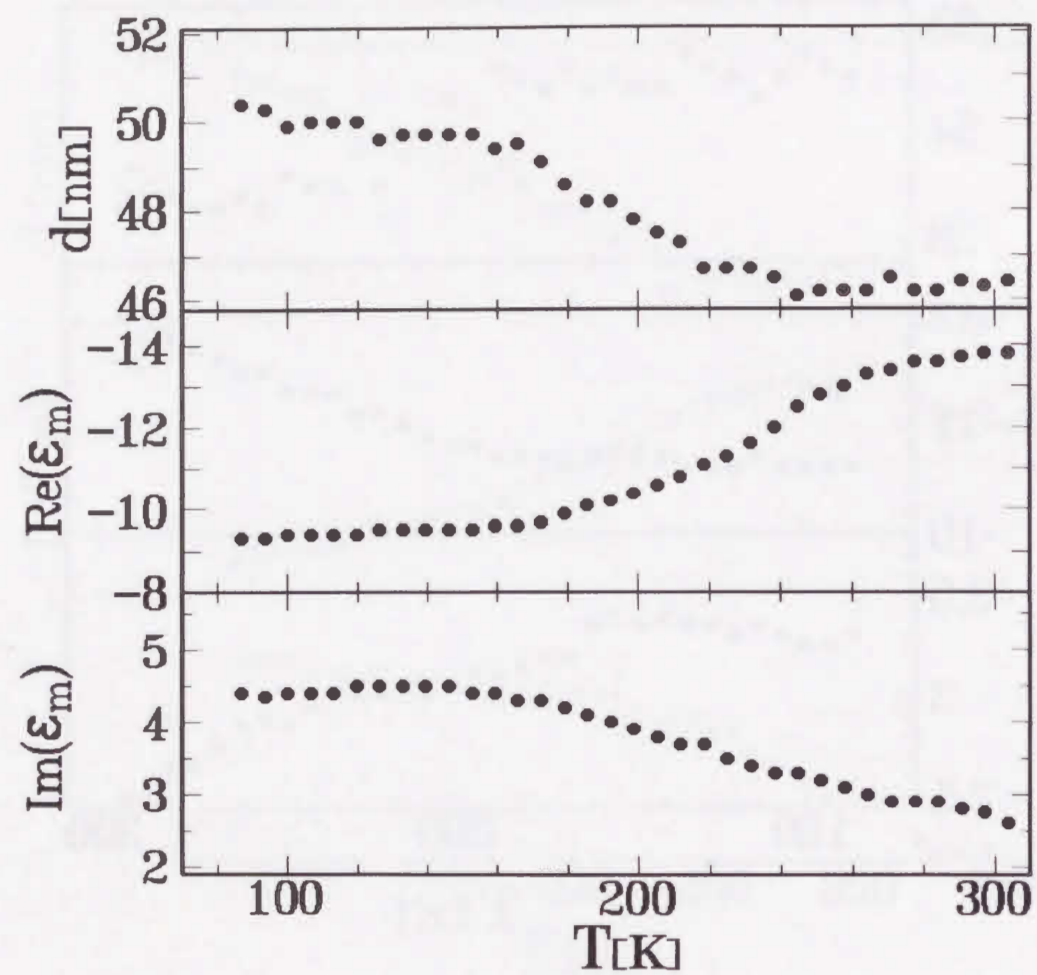


図6-3-1 (c) アニール過程でのCu膜の光学定数の変化
(真空圧力 4.4×10^{-7} Pa、蒸着速度0.23nm/sec、平均アニール速度4.17K/min)

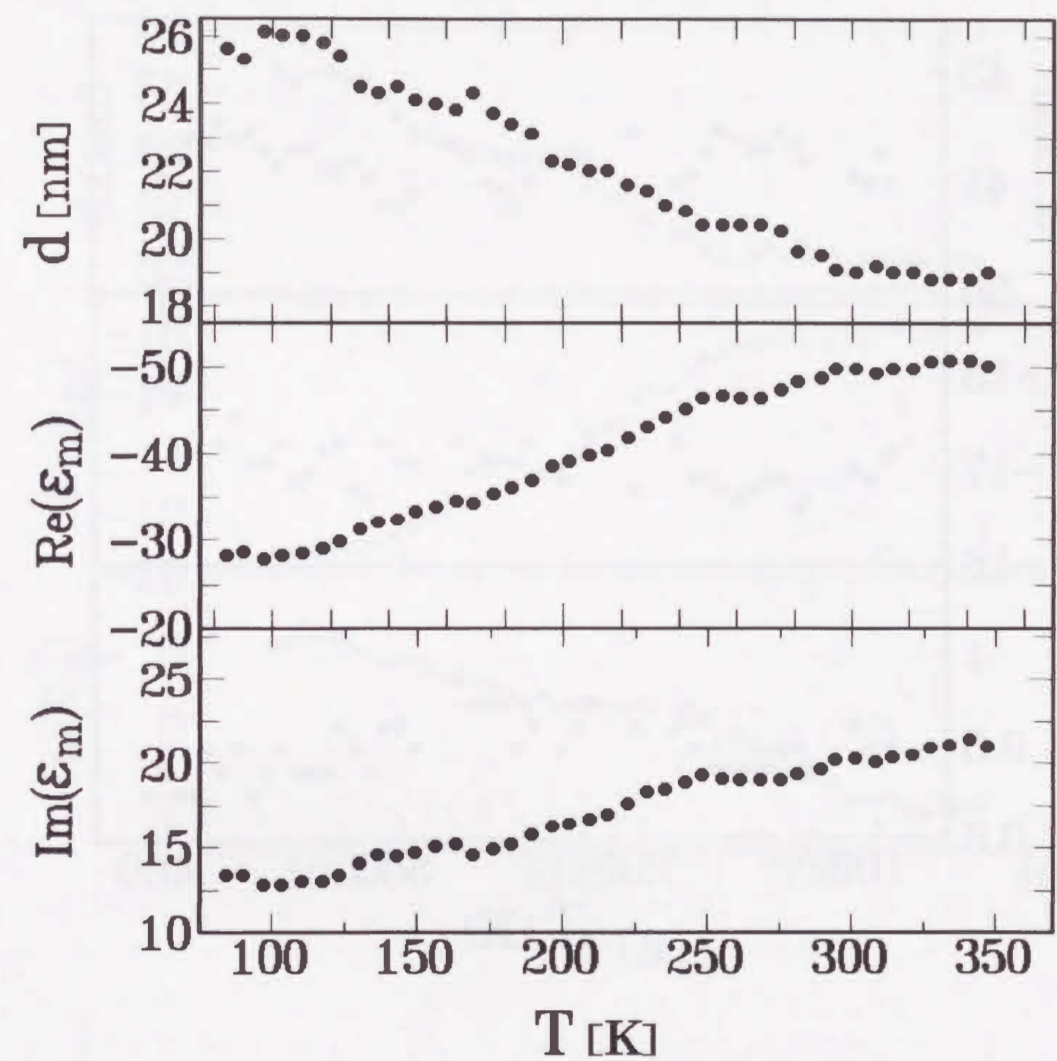


図6-3-1 (d) アニール過程でのAl膜の光学定数の変化
(真空圧力 4.8×10^{-8} Pa、蒸着速度0.43nm/sec、平均アニール速度2.48K/min)

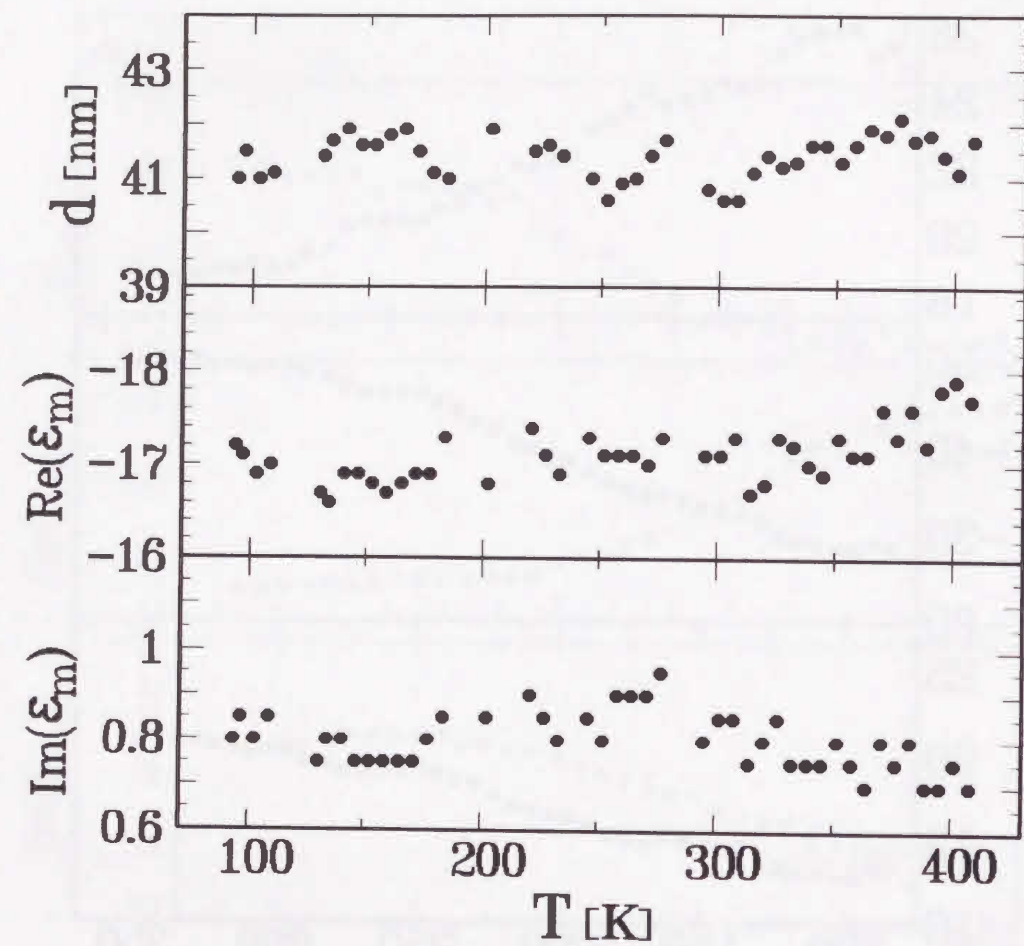


図6-3-2 Ag膜をアニーリングした後、再冷却した時の光学定数の変化

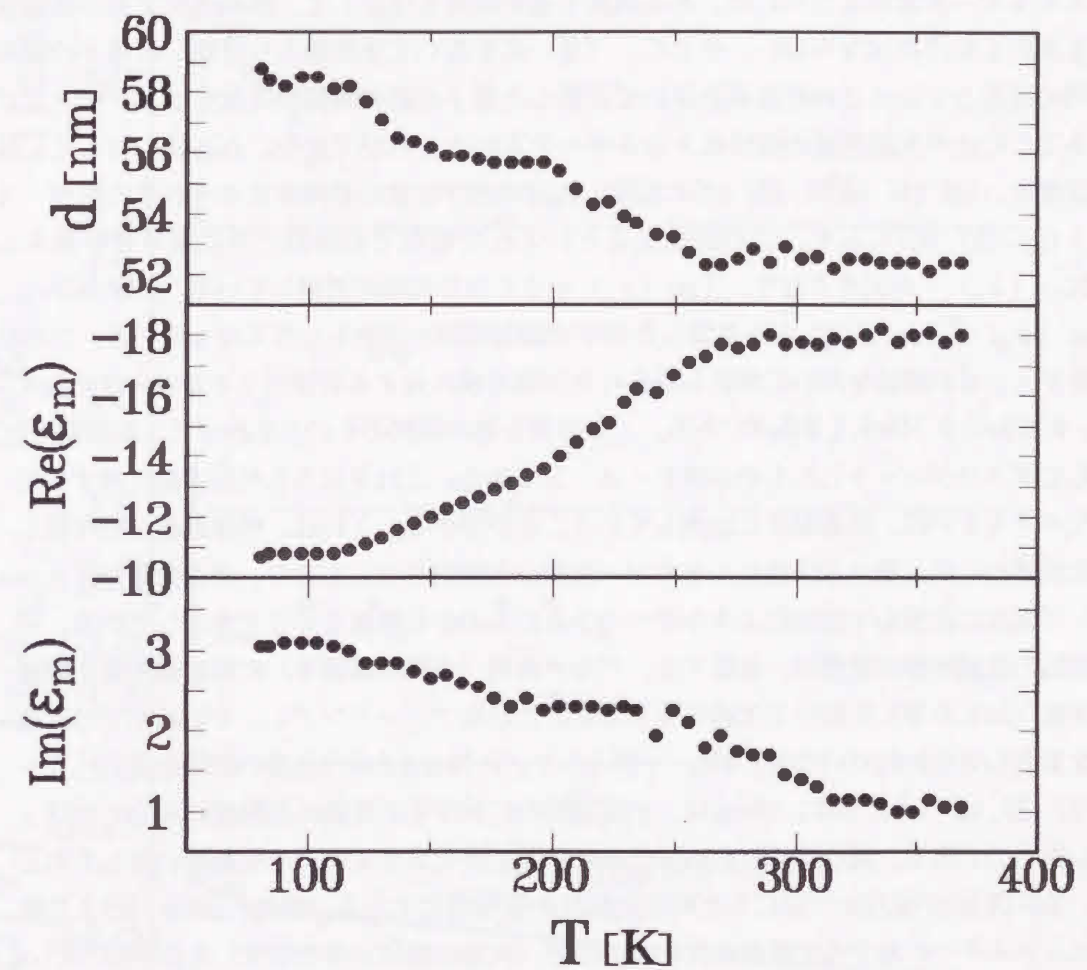


図6-3-3 アニーリング過程での銀膜の光学定数の変化
(真空圧力 1.4×10^{-7} Pa、蒸着速度0.36nm/sec、平均アニーリング速度4.93K/min)

6-4 欠陥消滅に対する活性化エネルギー

蒸着により膜内に形成された平衡濃度以上の欠陥は、アニーリングにより、時間及び温度と共に減少する。したがって、4-1節の式(7)を用いて、欠陥の消滅に対する活性化エネルギーを求めるためには、ある温度で基板温度を固定して、膜の光学定数の経時変化を測定しなければならない。そして、(9)式を用いて実験値より計算した電子の緩和時間の逆数とVandの理論式を用いて計算した電子の緩和時間の逆数をフィッティングすることにより欠陥消滅の活性化エネルギーを求めることができる。Ag膜に対して、基板温度を、135.5K, 233K, 330.5Kに固定した時の光学定数の経時変化をそれぞれ図6-4-1(a), (b), (c)に示す。この図を見るといずれの場合でも時間と共に膜厚 d が減少し、 $|\text{Re}(\epsilon_{\text{m}})|$ が大きくなり、 $\text{Im}(\epsilon_{\text{m}})$ 小さくなり欠陥が消滅していることが分かる。 $\text{Re}(\epsilon_{\text{m}})$ と $\text{Im}(\epsilon_{\text{m}})$ から計算した電子の緩和時間の逆数も小さくなっている。この結果をVandの理論を用いて解析し得られた欠陥消滅に対する活性化エネルギーはそれぞれ、0.435eV, 0.744eV, 1.045eVである。この結果を他の試料のものとあわせて、基板温度に対してグラフプロットしたものが図6-4-2である。これを見ると欠陥消滅に対する活性化エネルギーは、基板温度に比例していることが分かる。これは、低温基板上に作製した金属膜内には、様々な活性化エネルギーを持つ欠陥が存在しており、その欠陥がアニーリング温度に比例して活性化エネルギーの小さいものから消滅することを示している。

欠陥の消滅過程の研究は、低温下で、バルク材料(金属の細線等)に放射線照射や機械的手法(ねじり等)を用いて欠陥を生じさせ、これをアニーリングし、その過程での比抵抗を測定して行われている[11-18]。一例として、F. Dworschak [13] 達の結果を図6-4-3(a), (b), (c), (d)に示す。図(a)は、一定時間内に減少する比抵抗を温度に対してプロットしたものである。図(b)は図(a)の変化の傾きと活性化エネルギーとを温度に対して示している。図(c)が温度を一定にした時の比抵抗の経時変化である。更に、図(b), (c)より活性化エネルギーに対する比抵抗の変化量の分布(欠陥の濃度分布を表す)を図(d)に示している。我々の結果とは、図(a)と図6-3-1、図(c)と図6-4-1がそれぞれ対応している。これらの傾向はF. Dworschak [13] 達の結果と良く一致しており、我々の実験で得られた結果が蒸着中に形成された欠陥の消滅によるものであることが分かる。彼らの実験においても欠陥消滅に対する活性化エネルギーが広い範囲に分布していることが分かる。これは、様々な種類の欠陥(空孔、格子間原子、転位等)が存在していることと、その消滅過程がそれぞれの欠陥でも異なるためである。例えば、空孔では格子原子とその位置を交換して表面に移動して消滅する場合(約0.7eV)と近接する格子間原子と結合して消滅する場合(約0.4eV)とはそのエネルギーが異なる[13]。蒸着膜の場合金属の種類や作製条件により欠陥の種類や濃度分布が異なると考えられる。このため、図6-3-1、3のように金属により光学定数の変化が金属や膜の作製条件により異なると考えられる。

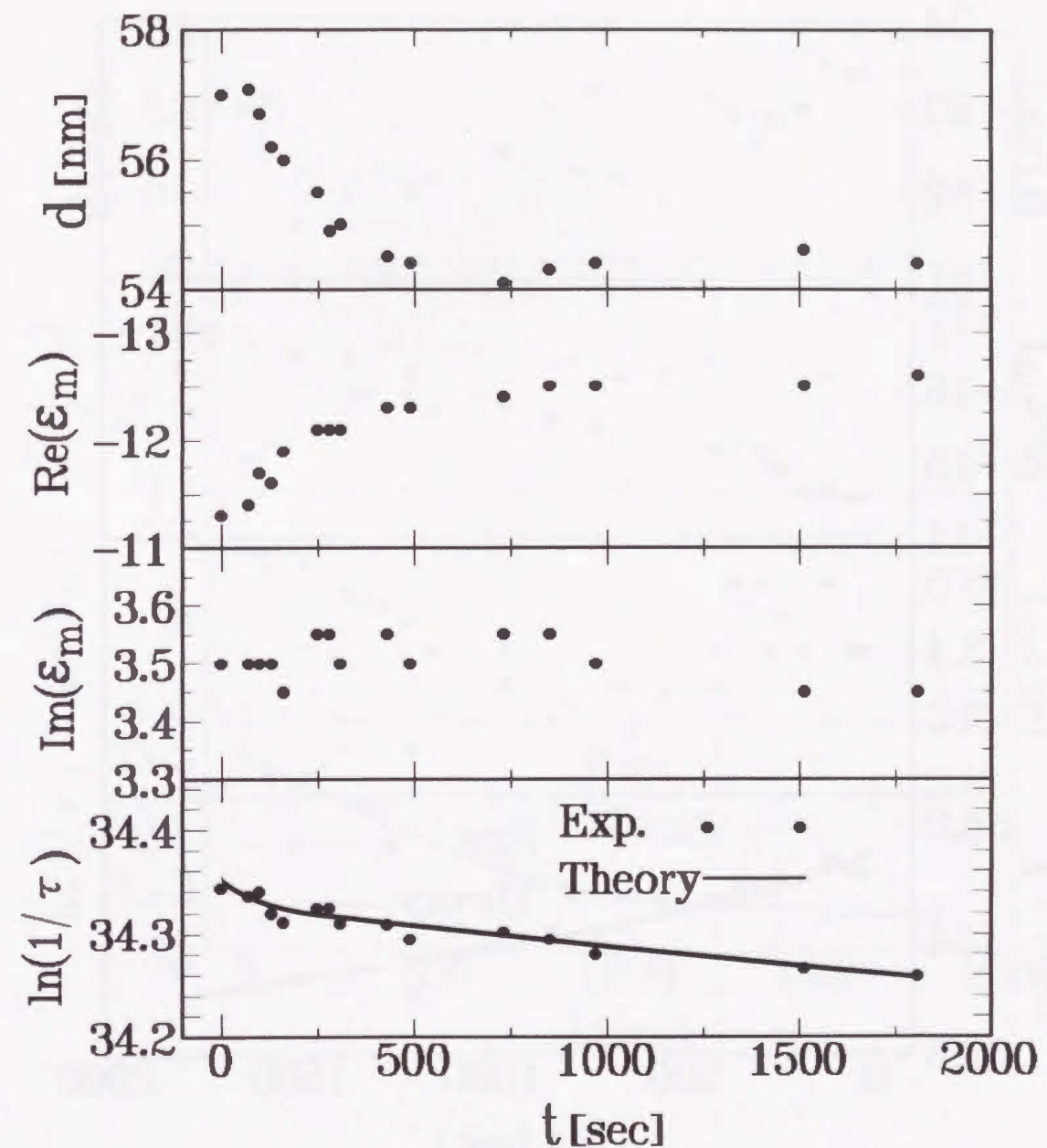


図6-4-1 (a) 基板温度が135.5Kの時のAg膜の光学定数の経時変化

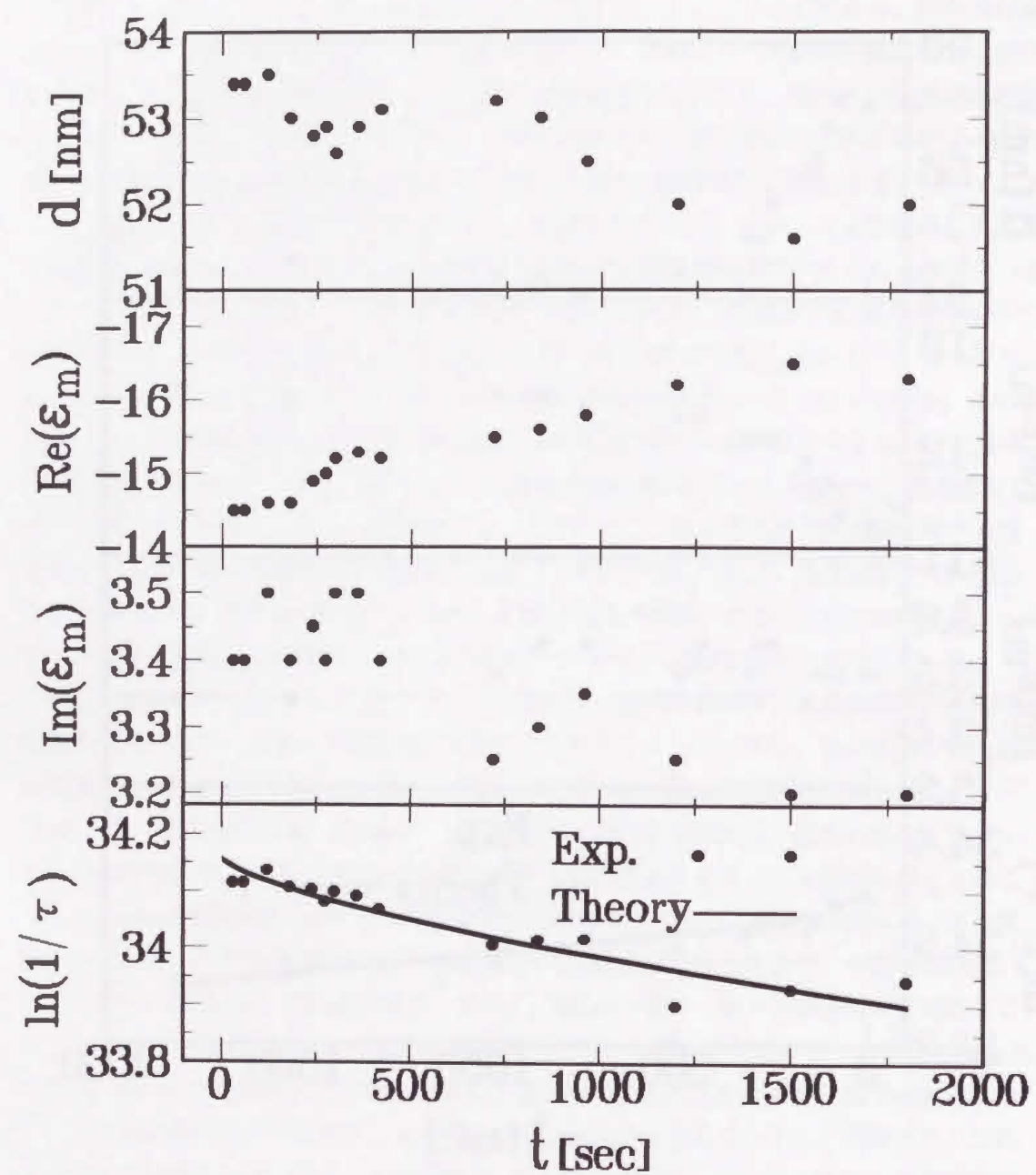


図6-4-1 (b) 基板温度が233Kの時のAg膜の光学定数の経時変化

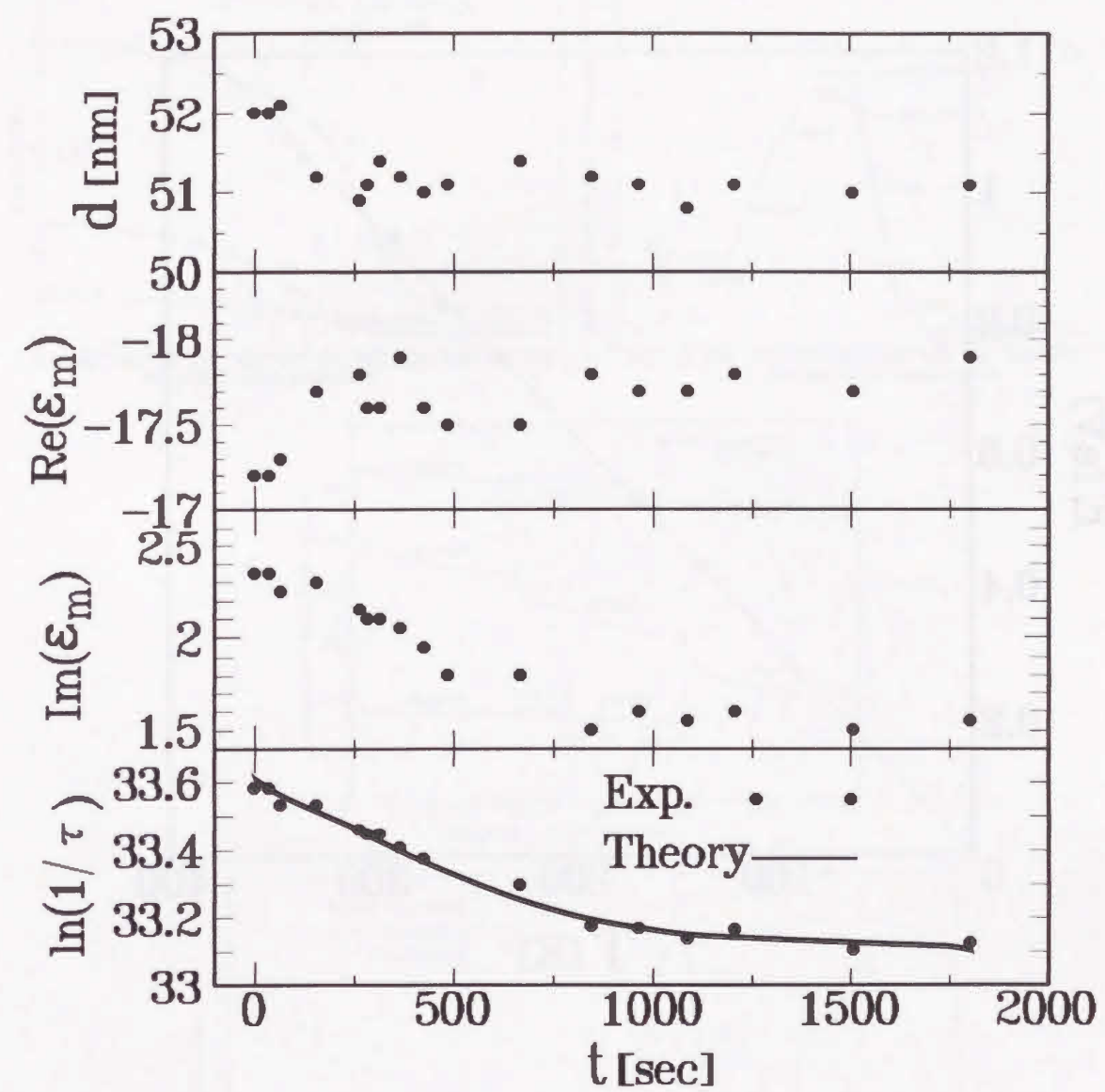


図6-4-1 (c) 基板温度が330.5Kの時のAg膜の光学定数の経時変化

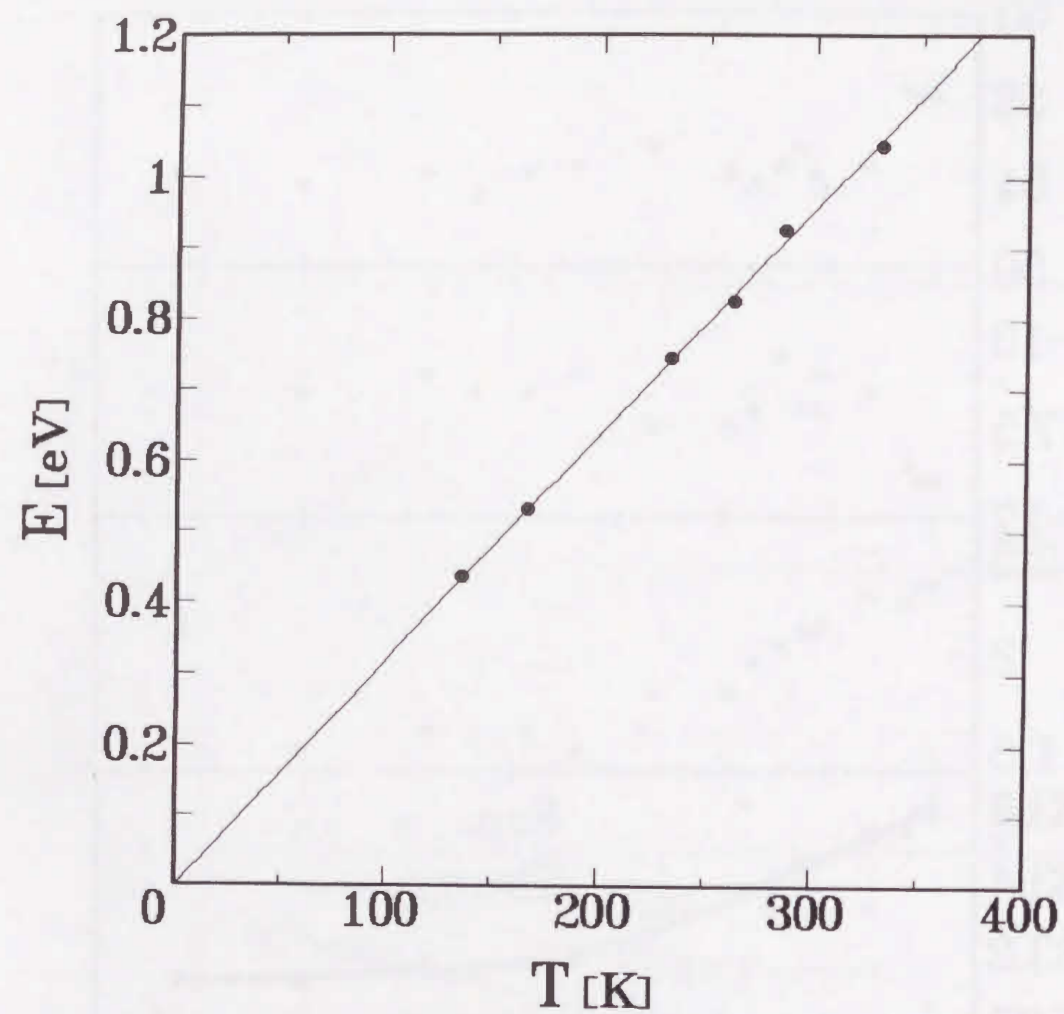


図6-4-2 基板温度に対する欠陥の活性化エネルギー

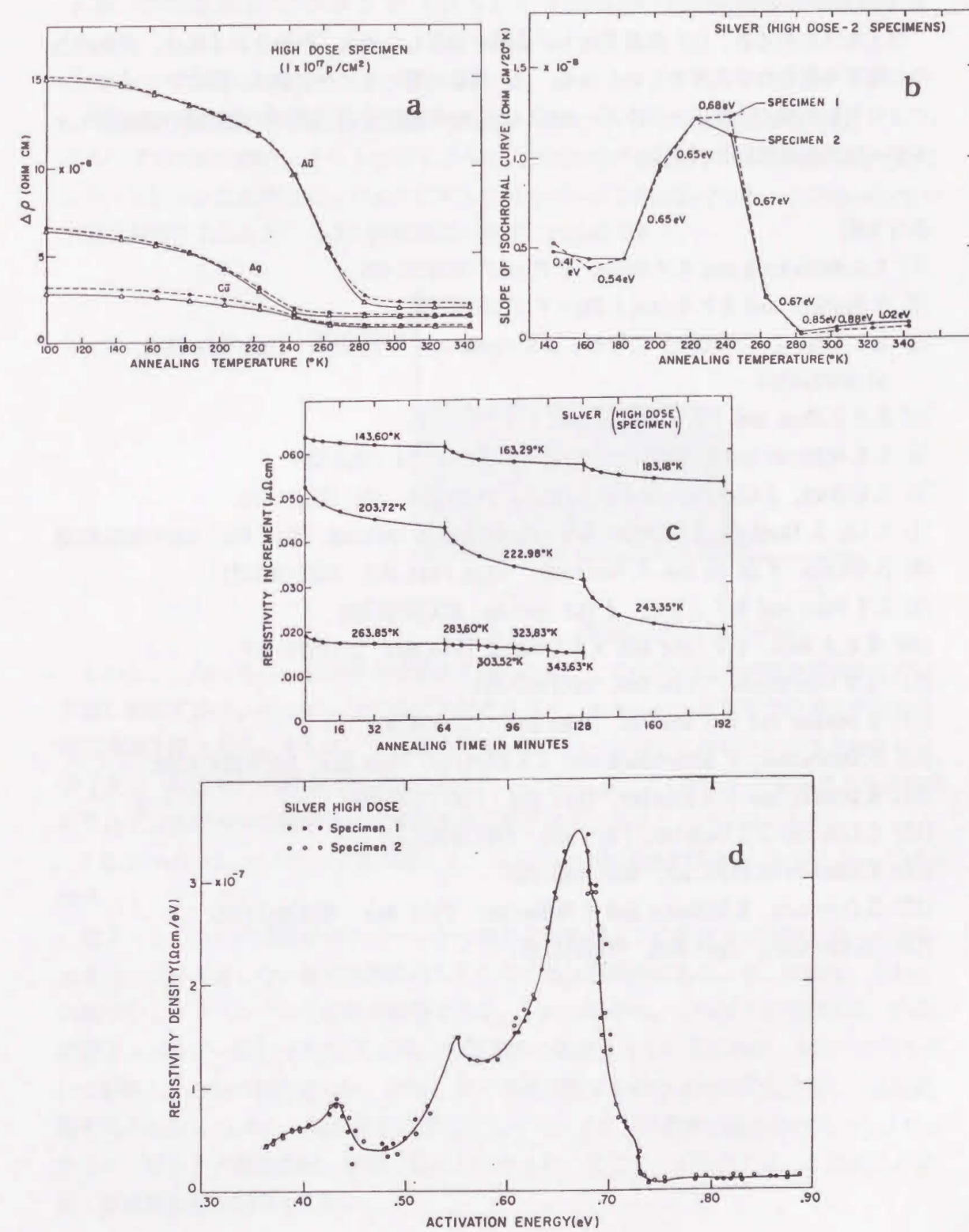


図6-4-3 F. Dworschak 達の結果

6-5 まとめ

以上をまとめると、(1) 低温基板上に金属を蒸着した場合、作製される膜は、表面凹凸や欠陥を多数含む多孔質なものとなる。(2) 蒸着の際に生じた欠陥は、膜のアニーリングにより欠陥消滅の活性化エネルギーの低いものから消滅する。(3) 欠陥消滅の活性化エネルギーは基板温度に比例する。

参考文献

- [1] A. G. Mathewson and H. P. Myers, J. Phys. F 2(1972)403.
- [2] O. Hunderi and H. P. Myers, J. Phys. F 3(1973)683.
- [3] E. V. Albano, S. Daiser, G. Ertl, R. Miranda and K. Wandelt, Phys. Rev. Lett. 51(1983)2314.
- [4] K. R. O'Shea and R. W. Fane, J. Phys. F 1(1971)925.
- [5] P. H. McBreen and M. Moskovites, J. Appl. Phys. 54(1983)329.
- [6] C. E. Reed, J. Giergiel and S. Ushioda, Phys. Rev. B31(1985)1873.
- [7] L. Le, L. Yanghua, Y. Gongda, W. Wencheng and Z. Zhiming, Phys. Rev. B39(1989)8728.
- [8] S. Nagata, M. Ogino and S. Taniguchi, Phys. Stat. Sol. 102(1987)711.
- [9] R. W. Fane and W. E. J. Neal, J. Opt. Soc. Am. 60(1970)790.
- [10] W. E. J. Neal, R. W. Fane and N. W. Grimes, Phil. Mag. 21(1970)167.
- [11] A. W. Overhauser, Phys. Rev. 90(1953)393.
- [12] M. Doyama and J. S. Koehler, Phys. Rev. 127(1962)21.
- [13] F. Dworschak, K. Herschbach and J. S. Koehler, Phys. Rev. 133(1964)A293.
- [14] M. Doyama and J. S. Koehler, Phys. Rev. 134(1964)A522.
- [15] C. Lee and J. S. Koehler, Phys. Rev. 176(1968)813.
- [16] V. Vand Proc. Phys. Soc. A55(1943)222.
- [17] S. Ceresara, H. Elkholy and T. Federighi, Phil. Mag. 12(1965)1105.
- [18] S. Ceresara, Phil. Mag. 19(1968)99.

7章 多重極表面ポラリトン (MSP) の励起及び観測用装置の開発

7-1. はじめに

薄膜の表面近傍の電子密度は、複雑な空間分布をしていることが知られている。ジェリウムモデルでは、図5-1-1に示すように、表面の電子密度は、バルク値から徐々に零になっている。この部分は、バルクに対してセルページと呼ばれている。この表面の電子状態を観測することが、今後の薄膜技術の発展には必要である。

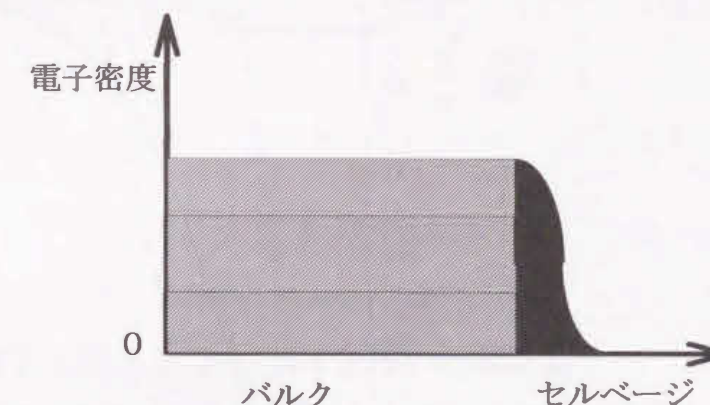


図5-1 金属表面の電子密度

しかし、このセルページの厚さは極めて薄いため、この部分の電子状態を観測するのは非常に困難である。セルページに光が入射されると、セルページは電界や磁界を放射する電気双極子層となる。そして、この極めて薄いセルページ部分に励起される多重極表面ポラリトン (MSP) の存在は理論的に知られている[1, 2]。このMSPの励起による共鳴吸収をATR法を用いて観測すれば表面近傍の電子状態を探ることが可能である。

J. E. Sipe[1]は、セルページを考慮して、MSPの分散関係を理論的に計算した。これを図7-1-2に示す。

図7-1-2中の実線がセルページを考慮した時のMSPに対する分散関係で、点線はセルページを考慮しない場合の通常のSPに対する分散関係である。又、破線は、それぞれ真空中とプリズム中の光の分散関係である。しかしながら、このMSPの存在は、理論や電子エネルギー損失分光法[3]を用いて間接的に確認されているものの、未だに光を用いて観測したという報告はない。以前、我々の研究室でもその分散関係を計算し、励起観測を試みた[4]。しかし、観測装置に膜のアニーリングをする機構が装着されていなかったため、MSPの直接励起・観測には至らなかった。そこで、本研究では、このMSP励起・観測用装置の開発をした。

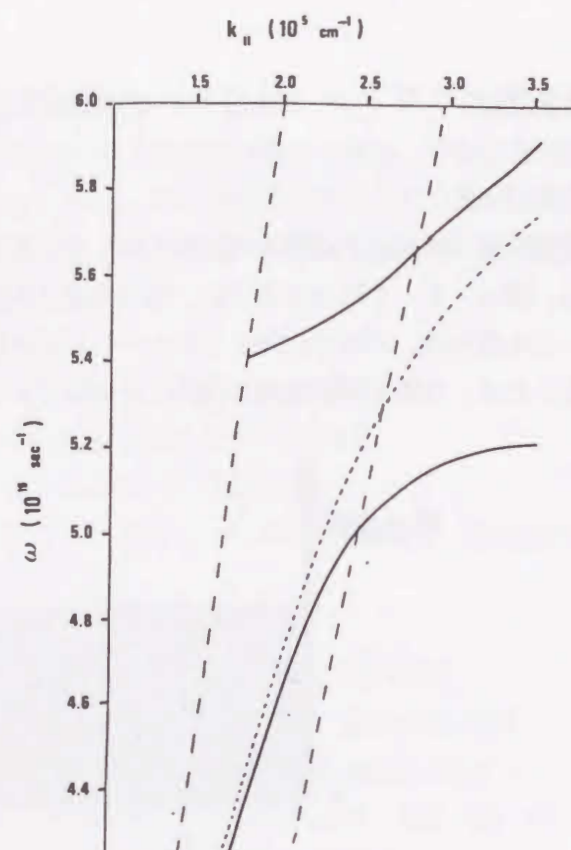


図7-1-2 J.E. Sipeにより計算されたMSPの分散関係

7-2. 実験装置

MSPを観測するにあたり、試料としては、「可視域に近い領域でMSPの観測可能なプラズマ周波数の低いもの。」という点からアルカリ金属を選んだ。しかし、アルカリ金属は、非常に反応性が高いことはよく知られている。このため、清浄な表面を得るためには、超高真空下で、液体窒素温度で冷却した基板上に蒸着し、表面を平滑にするため膜のアニーリングを行う必要がある。アルカリ金属は、A1以上に反応性が高いため、蒸着後 10^{-7} Pa以下の真空圧力でさえ残留ガスとの反応が考えられる。この反応をある程度抑えるために、アニーリングを行った後に基板を再び冷却する。前章で示したように、アニーリングによる欠陥の消滅による変化は不可逆的であるので基板を再び冷却することによるアルカリ金属膜への影響はないと考えられる。又、アルカリ金属の蒸着源としては、ディスペンサーを用いる方法と、アンプルを用いる方法がある。蒸着速度のコントロールが容易で、ガスの放出の少ない後者を選んだ。アンプルを割るために、アンプルが入れている部分にはフレキシブルチューブが用いられている。アンプルを用いた蒸発源を図7-2-1に示す。

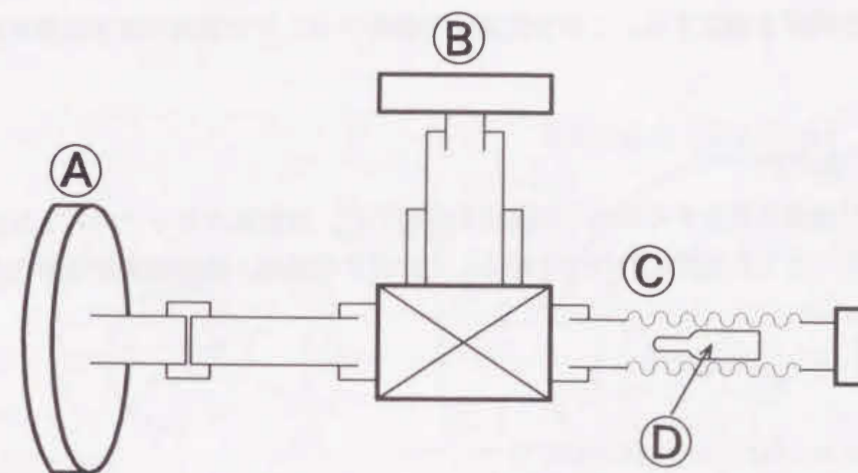


図7-2-1 アンプルを用いた蒸発源

A: 蒸発源取付けフランジ B: 流量調節バルブ C: フレキシブルチューブ
D: アルカリ金属アンプル

7-3. MSP観測のための光学系

図7-3-1に、測定系を示す。図7-1-2を見ると、MSPの励起・観測を行うためには、紫外域(300nm近辺)の平行光が必要である。紫外域の光源としては、重水素ランプ(約200~400nm)、Xeランプ(約300~1100nm)等がある。紫外域から可視域にわたる広い周波数域で、1つの光源で測定を行えるようXeランプ(ILC Technology PS1000-1A)を用いた。ランプから出た光は分光器(応用分光AIR-50A)に入射され、任意の周波数成分の光りとされる。そして、チョッパー(Mono Light9000)を通して任意のチョッピング周波数とされ、フィルターを通して余分な波長成分をカットした後、レンズ・ピンホールを通し平行光とされる。この光を、プリズム底面に焦点を持つレンズに入射する。このレンズへの入射位置を変えることで、光の入射角度を変えることができる。出射された信号は、光電子増倍管(浜松ホトニクス372)により検出されロックインアンプ(NF 5020A)を通してコンピュータ(NEC PC9801)に入力される。この光学系は、3章で述べた、超高真空のI-ATR装置と同一平面上にある。このため、蒸着中はI-ATR装置の光学系を用いて、波長632.8nmの光に対するATR信号を観測することで膜厚の制御を行う。又、蒸着後にI-ATR装置で得られた角度スキャンのATR信号と、MSP観測用装置で測定した波長632.8nmの光に対する角度スキャンのATRを比較することにより、正確に信

8章 まとめ

全反射減衰 (ATR) 法は、金属薄膜の物性を解明するにあたり非常に有効な方法である。この手法で得られる ATR 信号を様々な条件下で測定できる超高真空の I-ATR 装置の開発に成功した。

金属薄膜の光学定数を、I-ATR 装置を用いて測定し、表面凹凸、残留ガスや基板温度が金属膜の光学定数に与える影響を調べた。これにより、

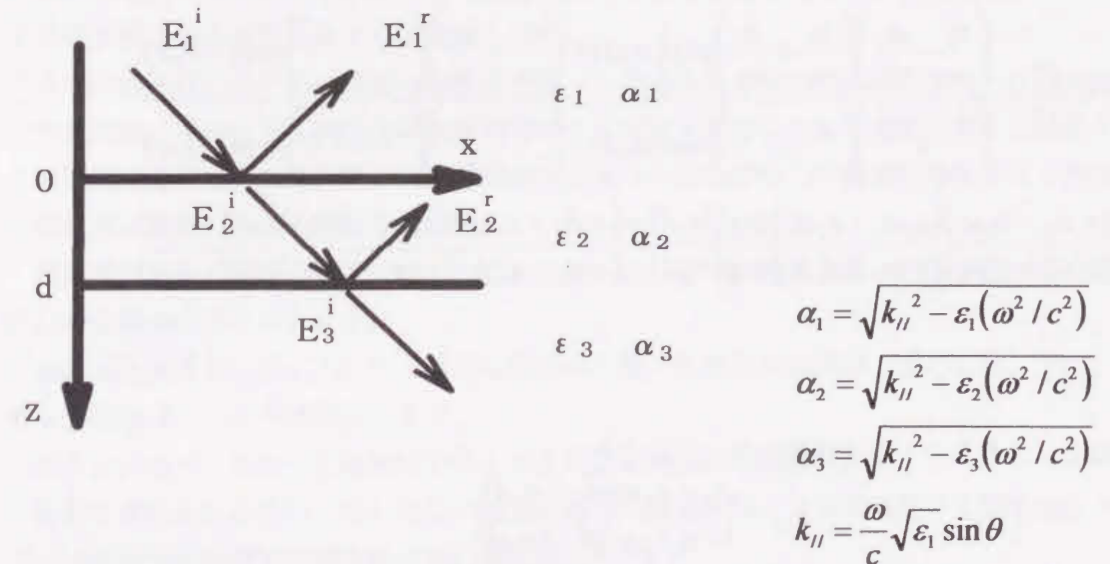
- 1) CaF_2 や LiF を下地膜とし、その上に銀を蒸着した場合、銀膜は大きな表面凹凸を持つ。その大きさは、下地膜の厚さに比例する。下地膜が MgF_2 の場合には、大きな表面凹凸は形成されない。
- 2) 残留ガスにより Al は容易に酸化され、 10^{-4} Pa 以上では蒸着中でさえ酸化が起こり、 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Pa}$ では蒸着後徐々に酸化が進む。このため、表面の汚染を防ぐには 10^{-7} Pa 以下の真空圧力が必要である。また残留ガスの殆どは水素であるが、この水素は、Al の光学定数に全く影響を与えない。
- 3) 低温基板上に金属を蒸着した時、その膜は多数の欠陥を含んでいる。この欠陥はアニーリングにより消滅する。欠陥の種類や、消滅過程には様々なものがあるために、欠陥消滅に対する活性化エネルギーには分布がある。

ということが明らかになった。。

本研究では、基板の表面凹凸、真空度、基板温度を変えて、その上に作製した金属膜の光学定数を測定した。これらの結果は、金属薄膜に見られる様々な現象の解明やデバイスの開発に非常に有用であると考えられる。

多重極表面ポラリトン (MSP) の新しい測定系を提案し、その開発に成功した。

付録 反射率 R の導出



$$\bar{E}_1 = \left\{ \left(\bar{x} - i \frac{k_{||}}{\alpha_1} \bar{z} \right) E_1^i \exp(-\alpha_1 z) + \left(\bar{x} + i \frac{k_{||}}{\alpha_1} \bar{z} \right) E_1^r \exp(\alpha_1 z) \right\} \exp(-ik_{||} x + i\omega t)$$

$$\bar{E}_2 = \left\{ \left(\bar{x} - i \frac{k_{||}}{\alpha_2} \bar{z} \right) E_2^i \exp(-\alpha_2 z) + \left(\bar{x} + i \frac{k_{||}}{\alpha_2} \bar{z} \right) E_2^r \exp(\alpha_2 z) \right\} \exp(-ik_{||} x + i\omega t)$$

$$\bar{E}_3 = \left(\bar{x} - i \frac{k_{||}}{\alpha_3} \bar{z} \right) E_3^i \exp\{-\alpha_3(z-d)\} \exp(-ik_{||} x + i\omega t)$$

$z = 0, d$ で電界の接線成分及びの法線成分が連続であることから

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{\epsilon_1}{\alpha_1} & \frac{\epsilon_1}{\alpha_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^i \\ E_1^r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{\epsilon_2}{\alpha_2} & \frac{\epsilon_2}{\alpha_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_2^i \\ E_2^r \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \exp(-\alpha_2 d) & \exp(\alpha_2 d) \\ -\frac{\epsilon_2}{\alpha_2} \exp(-\alpha_2 d) & \frac{\epsilon_2}{\alpha_2} \exp(\alpha_2 d) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_2^i \\ E_2^r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\epsilon_3}{\alpha_3} \end{pmatrix} E_3^i$$

これより、

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E_1^i \\ E_1^r \end{pmatrix} &= \frac{1}{4 \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\alpha_1 \alpha_2}} \begin{pmatrix} \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\alpha_1} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{\alpha_2} \right) \exp(\alpha_2 d) + \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\alpha_1} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\alpha_2} \right) \exp(-\alpha_2 d) \\ \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\alpha_1} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{\alpha_2} \right) \exp(\alpha_2 d) + \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\alpha_1} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\alpha_2} \right) \exp(-\alpha_2 d) \end{pmatrix} E_3^i \\ r_{123} &= \frac{E_1^r}{E_1^i} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\alpha_1} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{\alpha_2} \right) \exp(\alpha_2 d) + \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\alpha_1} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\alpha_2} \right) \exp(-\alpha_2 d)}{\left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\alpha_1} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{\alpha_2} \right) \exp(\alpha_2 d) + \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\alpha_1} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\alpha_2} \right) \exp(-\alpha_2 d)} \\ &= \frac{(\varepsilon_1 \alpha_2 - \varepsilon_2 \alpha_1)(\varepsilon_2 \alpha_3 - \varepsilon_3 \alpha_2) \exp(\alpha_2 d) + (\varepsilon_1 \alpha_2 + \varepsilon_2 \alpha_1)(\varepsilon_2 \alpha_3 - \varepsilon_3 \alpha_2) \exp(-\alpha_2 d)}{(\varepsilon_1 \alpha_2 + \varepsilon_2 \alpha_1)(\varepsilon_2 \alpha_3 + \varepsilon_3 \alpha_2) \exp(\alpha_2 d) + (\varepsilon_1 \alpha_2 - \varepsilon_2 \alpha_1)(\varepsilon_2 \alpha_3 - \varepsilon_3 \alpha_2) \exp(-\alpha_2 d)} \end{aligned}$$

となる。これをフレネル係数を用いて表すと、

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-2\alpha_2 d)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(-2\alpha_2 d)}$$

となる。 r_{12} 、 r_{23} はそれぞれの界面でのフレネルの反射係数である。反射率Rは、

$$R = |r_{123}|^2$$

となる。ここでは3層構造の時のRの導出を行ったが、4層構造の場合も同様の手順により、

$$\begin{aligned} R &= |r_{1234}|^2 = \left| \frac{r_{12} + r_{234} \exp(-2\alpha_3 d)}{1 + r_{12} r_{234} \exp(-2\alpha_3 d)} \right|^2 \\ r_{234} &= \frac{r_{23} + r_{34} \exp(-2\alpha_2 h)}{1 + r_{23} r_{34} \exp(-2\alpha_2 h)} \end{aligned}$$

となる。

謝辞

本研究の遂行と論文の作成にあたり、終始適切な御指導を賜った徳島大学工学部光応用工学科工学博士福井萬壽夫教授に心より感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、数々の有益な御指導を賜った徳島大学工学部電気電子工学科工学博士新谷義廣教授に心から感謝致します。

本研究の遂行にあたり、適切な御指導を賜った徳島大学工学部光応用工学科Ph.D西岡一水教授及び徳島大学工学部共通講座理学博士金城辰夫教授に心より感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、終始適切な御教示を賜った徳島大学工学部光応用工学科工学博士原口雅宣講師に心から感謝致します。

超高真空装置の開発や実験を進めるにあたり、惜しめない協力を賜った桑原稔文部技官に心から感謝の意を表します。

超高真空装置の作製にあたり、適切な御指導を賜った徳島大学機械工場の古市、平川、森本文部技官に心より感謝致します。

長きにわたり、共に同じ研究室で学んできた芝治也氏に感謝致します。

実験を進めるにあたり、惜しめない協力を戴いた徳島大学工学部電気電子工学科物性デバイス講座福井研究室の学生の皆様に感謝致します。

最後になりましたが、長きにわたり学資の援助を戴いたOMRON株式会社に心から感謝致します。

研究業績

[研究論文]

論文題目	発表誌・巻・号・頁・年	共著者
Optical constants of silver films on fluoride films and their aging histories.	Surface Science Vol. 271 (1992) 201.	M. Fukui Y. Shintani
The effects of residual gases on optical constants Al films.	Surface Science Vol. 290 (1993) 421.	M. Kuwahara M. Fukui Y. Shintani
Attenuated total reflection spectra of the aluminum and silver bilayer.	J. Phys. Soc. Jpn. (投稿中)	R. Lung M. Fukui

[解説論文]

論文題目	発表誌・巻・号・頁・年	共著者
金属薄膜の表面凹凸と物性計測	応用物理 第61巻、第12号 (1992) 1231.	福井萬壽夫

講演報告

講演報告題目	発表学会・年月	共同研究者
金属薄膜形成過程における光学定数の変化	電気関係学会四国支部 連合大会、1989年10月	矢野政則 福井萬壽夫
アルミニウム膜の高真空中での光学膜厚と光学定数の経時変化	電気関係学会四国支部 連合大会、1990年10月	福井萬壽夫
CaF ₂ 膜上の銀膜の光学定数とその経時変化	日本物理学会 1991年春の分科会講演 1991年3月	福井萬壽夫
Al薄膜の光学定数に与える残留ガスの影響	第52回応用物理学会 学術講演会 1991年10月	福井萬壽夫
表面凹凸上の銀膜の光学定数	電気関係学会四国支部 連合大会、1991年11月	福井萬壽夫
Al薄膜の光学定数に与える残留ガスの影響	電気関係学会四国支部 連合大会、1991年11月	桑原稔 福井萬壽夫 新谷義廣
低温基板上に蒸着された金属膜の光学定数	日本物理学会第47回 年会、1992年3月	桑原稔 福井萬壽夫 新谷義廣
金属膜の光学定数に与える基板温度の影響	電気関係学会四国支部 連合大会、1992年10月	福元博文 桑原稔 福井萬壽夫 新谷義廣
波長及び角度スキャンATR信号の瞬時的観測装置の開発	電気関係学会四国支部 連合大会、1992年10月	福元博文 原口雅宣 福井萬壽夫
Alの光学定数に与える残留ガス及び基板温度の影響	日本物理学会第48回 年会、1993年3月	桑原稔 福井萬壽夫 新谷義廣
銀薄膜の誘電率の偏光方向依存性の研究	日本物理学会 1993年秋の分科会 1993年10月	川下義之 原口雅宣 福井萬壽夫
低温基板上に蒸着した金属膜の光学定数	電気関係学会四国支部 連合大会、1993年10月	桑原稔 福井萬壽夫 新谷義廣
波長及び角度スキャンATR信号の瞬時的観測装置の開発	電気関係学会四国支部 連合大会、1993年10月	福元博文 原口雅宣 福井萬壽夫

